

TESE DE DOUTORAMENTO

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS  
AROMÁTICOS DE UTILIDAD  
COMO SEMICONDUCTORES  
ORGÁNICOS, PATRONES  
MOLECULARES Y  
PRECURSORES DE  
NANOESTRUCTURAS**

Sabela Quiroga Fernández

ESCOLA DE DOUTORAMENTO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EN CIENCIA E TECNOLOXÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2018





## DECLARACIÓN DA AUTORA DA TESE

**Síntesis de compuestos aromáticos de utilidad como semiconductores orgánicos, patrones moleculares y precursores de nanoestructuras**

Dna. Sabela Quiroga Fernández

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

- 1) A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.
- 2) De selo caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.
- 3) A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide coa versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

*En Santiago de Compostela, de*

*de 2018*

Asdo. Sabela Quiroga Fernández.





## AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR / TITOR DA TESE

**Síntesis de compuestos aromáticos de utilidad como semiconductores  
orgánicos, patrones moleculares y precursores de nanoestructuras**

D. Diego Peña Gil

D. Enrique Guitián Rivera

INFORMAN:

*Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por Dna. Sabela Quiroga Fernández, baixo a miña dirección, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.*

*En Santiago de Compostela, de*

*de 2018*

Asdo. Diego Peña Gil

Asdo. Enrique Guitián Rivera



# AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis no hubiera sido posible sin la inestimable ayuda de las siguientes personas e instituciones que, en mayor o menor medida, contribuyeron a que este sueño se hiciese realidad.

A mis directores de Tesis, el Prof. Enrique Guitián y el Prof. Diego Peña, por darme la oportunidad de realizar este trabajo con vosotros, por todo el apoyo y dedicación mostrados a lo largo de estos años y por la confianza depositada en mí.

A la Prof<sup>a</sup>. Dolores Pérez, por la ayuda y consejos durante este tiempo.

A los grupos del Dr. Ignacio Pascual, el Dr. Aitor Mugarza y el Dr. David Serrate, por el gran trabajo realizado, por el interés, la motivación y la cercanía durante nuestras colaboraciones.

A los grupos del Dr. Leo Gross, la Prof<sup>a</sup>. Mary Wornat, el Prof. Maurizio Prato, el Prof. Pelayo Camps y el Prof. Santiago Vázquez, por el esfuerzo, la dedicación y el trabajo llevado a cabo durante esta tesis.

A Ramón y Mencha, por toda la ayuda recibida en todo lo relacionado con el RMN.

A todo el personal del CiQUS que hace posible el correcto funcionamiento del centro, en especial a Pablo y Arcadio por su gran eficiencia y amabilidad.

A los técnicos de los diferentes servicios del CACTUS.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Alex, Diego, Lojo, Manu, Sara, Cris Álvarez, Inés, Sulli, Jenni, Andrea, Jose, Cris, Iago, Juampe, Berta, Jesús, Fátima, Dulce, David, Fátima Mariño, Antía y Saleta por crear un buen ambiente de trabajo y compartir desayunos, comidas, cañas y cenas.

Sulli, Jenni y Andrea, sin vosotros no sería igual aquel inocente comienzo en el laboratorio lleno de curiosidades. Os echo en falta. Muchas gracias Lojo por todo lo que me has enseñado. En cierta medida eres responsable de que haya llegado hasta aquí. Manu, gracias por todos tus consejos, por tu templanza en su equilibrio perfecto con las dosis de los Simpsons. Sara y Jesús, “os de sempre”, gracias por toda vuestra ayuda y apoyo. Nada hubiera sido lo mismo sin los repertorios musicales de Jesús o sin las escapadas con Sara. Iago, eres el mapache más “friki” y salado que conozco, recuerda que yo soy Groot. Berta, tantas horas juntas y tantas conversaciones que ya

se me hace raro no estar en el laboratorio. Volveré para continuar con las clases de *swish swish*. Fátima, irradian felicidad y me la contagias. He aprendido muchísimo de ti, como química y a nivel personal. Muchas gracias a todos por esta bonita etapa juntos.

A Vero, Cris, Félix, David, Jacobo, Diego, gente del labo y demás compañeros, con los que he tenido el placer de compartir las comidas y el café durante estos años.

A todas las chicas del pile, Eva, Nuria, Isa, Laura y Maider. Ha sido un placer compartir laboratorio en esta última etapa. Ya sabéis con qué canción me acordaré siempre de vosotras.

A todos los amigos que me llevo de la carrera. Bonitas y graciosas historias quedarán en mi recuerdo. Sois estupendos y os deseo lo mejor.

A todos los miembros de la SXGQ, continuaremos creciendo por nuestra pasión en común, la divulgación.

A mis chicas de la cúpula, Nati, Sil y Jen, por los buenos momentos que he vivido a vuestro lado. Gracias por todas las carcajadas que me habéis sacado.

A Eli, por seguir igual de unidas a pesar de los kilómetros que nos separan.

A mis compañeras de viaje, Uxía, Lidia y Marisa, por transportarme a ese lugar de plena desconexión. Da igual dónde, lo importante es que siga siendo juntas.

A mis padres, porque sois el motor de mi vida. Gracias por vuestra ayuda constante e incondicional, por todos los valores que me habéis enseñado con el ejemplo. No hay nada que me motive más que pensar que os sentís orgullosos de mí. A mi hermano, Anxo, por ser mi referente desde pequeña.

A Nico, porque lo haces todo más fácil. Eres mi fuerza y mi sonrisa. Gracias por confiar en mí, por apoyarme y acompañarme a cada paso que doy.

Gracias!



A Nico

Aos meus pais





# ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å	Ångström
abs	Absorción
AFM	Microscopio de fuerza atómica ( <i>Atomic Force Microscope</i> )
AR	Alta resolución
atm	Atmósfera
Bu	Butilo
°C	Grados centígrados
CDH	Ciclodeshidrogenación
CNT	Nanotubo de carbono ( <i>Carbon Nanotube</i> )
Cy	Ciclohexilo
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
d	Doblete
dba	<i>trans,trans</i> -Dibencilidenacetona
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
dd	Doble doblete
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano- <i>p</i> -benzoquinona
DFT	Teoría del funcional de la densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

dt	Doble triplete
E	Electrófilo
elect	Electrónico
EM	Espectro de masas
em	Emisión
equiv	Equivalente
eV	Electronvoltio
fcc	Empaquetamiento cúbico centrado en las caras ( <i>Face Centred Cubic</i> )
FLG	Grafeno exfoliado de pocas capas ( <i>Few-Layer Graphene</i> )
FVP	Pirólisis flash a vacío ( <i>Flash Vacuum Pyrolysis</i> )
GBM	Material basado en grafeno ( <i>Graphene-Based Material</i> )
GNR	Nanocintas de grafeno ( <i>Graphene Nanoribbons</i> )
GC/MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas
h	Hora
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia ( <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )
Hz	Hercio
I	Intensidad

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<i>i</i>	<i>Iso</i>
IE	Impacto electrónico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
$\lambda$	Longitud de onda expresada en nanómetros
M	Molar
m	Multiplete, <i>meta</i> ( <i>m</i> )
MALDI	Ionización por desorción láser asistida por matriz ( <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i> )
max	Máximo
Me	Metilo
MHz	Megahercio
min	Minuto
MOCN	Red metalorgánica ( <i>Metal-Organic Coordination Network</i> )
MPc	Metalo ftalocianina
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
$\eta$	Rendimiento
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil Litio
NC-AFM	Microscopio de fuerza atómica sin contacto ( <i>Non-Contact Atomic Force Microscope</i> )
NIS	<i>N</i> -Iodosuccinimida

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

nm	Nanómetro
NOE	Efecto nuclear Overhauser ( <i>Nuclear Overhauser Effect</i> )
Nu	Nucleófilo
<i>o</i>	<i>orto</i>
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
OFET	Transistor de efecto campo orgánico ( <i>Organic Field-Effect Transistor</i> )
OLED	Diodo emisor de luz orgánico ( <i>Organic Light-Emitting Diode</i> )
OPV	Célula solar orgánica ( <i>Organic Photovoltaics</i> )
opt	Óptico
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
ox	Oxidación
<i>p</i>	<i>para</i>
pág.	Página
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
pm	Picómetro
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
red	Reducción
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete, segundo

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

S	Siemens
STM	Microscopio de efecto túnel ( <i>Scanning Tunneling Microscope</i> )
STS	Espectroscopía de efecto túnel ( <i>Scanning tunneling spectroscopy</i> )
T	Temperatura
t	Triplete, tiempo o <i>tert</i> ( <i>t</i> )
t.a.	Temperatura ambiente
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TCB	1,2,4-Triclorobenceno
TCNB	1,2,4,5-Tetracianobenceno
td	Triple doblete
Tf <sub>2</sub> O	Anhídrido trifluorometanosulfónico (anhídrido tríflico)
THF	Tetrahidrofurano
TIPB	Triisopropilborato
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametilendiamina
TMS	Trimetilsililo
TOF	Tiempo de vuelo ( <i>Time of Flight</i> )
UHV	Ultra alto vacío ( <i>Ultra-High Vacuum</i> )
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible
vs	Versus

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

W	Vatio ( <i>watt</i> )
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )



# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS GENERALES .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO I: HPAs como semiconductores orgánicos.....</b>	<b>19</b>
1. Antecedentes .....	21
1.1. Semiconductores orgánicos .....	22
1.1.1. HPAs empleados como semiconductores .....	25
2. Objetivos específicos del capítulo I .....	31
3. Discusión de resultados del capítulo I .....	33
3.1. Síntesis de dibenzorubrenos .....	33
3.2. Síntesis de un dibenzoterrileno.....	43
3.3. Propiedades optoelectrónicas de los dibenzorubrenos y el dibenzoterrileno preparado.....	46
4. Conclusiones del capítulo I .....	51
<b>CAPÍTULO II: HPAs como nanografenos .....</b>	<b>53</b>
1. Antecedentes .....	55
1.1. Obtención de nanografenos mediante cicloadiciones [2+2+2] de arinos .....	59
1.2. Nanografeno poroso .....	61
2. Objetivos específicos del capítulo II.....	65
3. Discusión de resultados del capítulo II .....	67
3.1. Hexabenzocoroneno extendido .....	67
3.2. Dicoronileno y derivados .....	70
3.3. Nanografeno con simetría trigonal .....	82
3.4. Funcionalización de grafeno .....	90
3.5. Nanografenos híbridos conteniendo cajas moleculares.....	94
4. Conclusiones del capítulo II .....	103
<b>CAPÍTULO III: HPAs como patrones moleculares .....</b>	<b>105</b>
1. Antecedentes .....	107
1.1. Pirólisis del <i>n</i> -decano .....	107
2. Objetivos específicos del capítulo III .....	109

# ÍNDICE

3. Discusión de resultados del capítulo III.....	111
3.1. Desarrollo de un método para la identificación de nuevos patrones moleculares para el análisis de los productos de la pirólisis de hidrocarburos .....	111
3.2. Síntesis de benzo[ <i>l</i> ]indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno ( <b>P7</b> ) .....	115
3.3. Síntesis de tres nuevos benzoindenopirenos, <b>150</b> , <b>151</b> y <b>152</b> .....	123
3.4. Espectros de absorción de los benzoindenopirenos preparados. ....	127
4. Conclusiones del capítulo III.....	131
<b>CAPÍTULO IV: HPAs como monómeros para superficies .....</b>	<b>133</b>
1. Antecedentes .....	135
1.1. Acoplamiento tipo Ullmann .....	138
1.2. Ciclodeshidrogenación (CDH) .....	141
1.3. Formación de metaloftalocianinas (MPc).....	144
2. Objetivos específicos del capítulo IV .....	149
3. Discusión de resultados del capítulo IV .....	151
3.1. Monómeros derivados de trifenilenos.....	151
3.1.1. Trifenileno hexafluorado .....	152
3.1.2. Derivados dibromados del benzotrifenileno.....	154
3.1.3. Derivado diyodado del fenantrotrifenileno .....	159
3.2. Monómeros para la formación de ftalocianinas sobre superficies.....	161
3.2.1. Síntesis y propiedades de los monómeros <b>203</b> y <b>204</b> .....	166
3.2.2. Estudio del monómero <b>203</b> sobre Ag(111) .....	170
3.2.3. Preparación y propiedades del derivado metilado <b>205</b> .....	172
4. Conclusiones del capítulo IV.....	177
<b>CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>179</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>183</b>
1. Procedimientos experimentales .....	185
2. Síntesis de los precursores de arino.....	187
2.1. Procedimiento general para la preparación de precursores de arino .....	187
2.2. Preparación del del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo ( <b>112</b> ).....	188
3. Síntesis de los compuestos del Capítulo I .....	189



# ÍNDICE

3.1. Preparación del (yodoetil)trimetilsilano (32).....	189
3.2. Preparación de la 1,3-difenil-2H-ciclopenta[ <i>l</i> ]fenantren-2-ona (33).....	189
3.3. Preparación de la 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[ <i>l</i> ]fenantren-2-ona (34) .....	190
3.4. Preparación del 3-yodo-1,4-difeniltrifenil-2-il)trimetilsilano (30) .....	191
3.5. Preparación del tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[ <i>a,c</i> ] tetraceno (26) .....	192
3.6. Preparación del tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[ <i>a,c</i> ] tetraceno (26) en <i>one pot.</i> ....	193
3.7. Preparación del 9,10,15,16-tetrafenildibenzo[ <i>a,c</i> ]tetraceno (22).....	193
3.8. Preparación del dibromoepoxidibenzo[ <i>a,c</i> ]tetraceno (27). ....	194
3.9. Preparación del 3,6-dibromo-9,10,15,16-tetrafenildibenzo[ <i>a,c</i> ]tetraceno (23).....	195
3.10. Preparación del 3,6-didecil-9,10,15,16-tetrafenildibenzo [ <i>a,c</i> ]tetraceno (24).....	196
3.11. Preparación del 5,12-di(naftalen-1-il)-5,12-dihidotetraceno-5,12-diol (53)....	197
3.12. Preparación del tribenzo[ <i>de,h,k,l</i> ]nafto[1,2,3,4- <i>rst</i> ]pentafteno (25).....	198
4. Síntesis de los compuestos del Capítulo II.....	199
4.1. Preparación del 1,4-bis(feniletinil)benzeno (84) .....	199
4.2. Preparación del compuesto 87 .....	199
4.3. Preparación del compuesto 72 .....	200
4.4. Preparación del dicoronileno (60) .....	200
4.5. Preparación de los dicoronilenos funcionalizados 107 y 73 .....	201
4.6. Preparación de los dicoronilenos funcionalizados 108 y 74. ....	202
4.7. Preparación del 3,10-dibromoperileno (115) y 3,9-dibromoperileno (116).....	203
4.8. Preparación del 3,10-di(naftalen-1-il)perileno (113).....	205
4.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1,6-di(naftalen-1-il)-11- (trimetilsilil)nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i> ]perileno-10-il(110) .....	206
4.10. Preparación del 1,6-di(naftalen-1-il)-10,13-dihidro-10,13-epoxiantra[1,2,3,4- <i>ghi</i> ]perileno (122).....	207
4.11. Preparación del nanografeno 75.....	208
4.12. Preparación del fenantreno-9,10-dicarboxilato de dimetilo (131).....	208
4.13. Preparación del pentafteno-6,7-dicarboxilato de dimetilo (132) .....	209
4.14. Preparación de la fenantro[9,10- <i>c</i> ]furan-1,3-diona (76) .....	210
4.15. Preparación de la pentafteno[6,7- <i>c</i> ]furan-6,8-diona (77).....	210
4.16. Preparación del 9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro- 8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[ <i>b</i> ]trifenileno (141) .....	211

# ÍNDICE

4.17. Preparación del 2,3,6,7-tetrafluoro-9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro-8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[b]trifenileno ( <b>142</b> ) .....	212
4.18. Preparación del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro-8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[b]trifenileno ( <b>143</b> )	213
4.19. Preparación del 1,2,2a,16a-tetrametil-1,2,2a,3,16,16a-hexahidro-1,15b:2,3a-dimetanociclobuta[4,5]benzo[1,2-h]pentafeno ( <b>147</b> ) .....	214
4.20. Preparación del compuesto <b>149</b> .....	215
5. Síntesis de los compuestos del Capítulo III .....	217
5.1. Preparación del 1,4-dihidro-1,4-epoxitritfenileno ( <b>159</b> ) .....	217
5.2. Preparación del trifenilen-1-ol ( <b>160</b> ) .....	217
5.3. Preparación del trifluorometanosulfonato de trifenilen-1-ilo ( <b>154</b> ) .....	218
5.4. Preparación del 1-(feniletinil)trifenileno ( <b>155</b> ) .....	219
5.5. Preparación del 4-bencilideno-4 <i>H</i> -ciclopenta[def]trifenileno ( <b>161</b> ) y 4-fenilbenzo[e]pireno ( <b>156</b> ) .....	219
5.6. Preparación del 5,5'-difetil-3,3'-bibenzo[e]pireno ( <b>162</b> ) .....	221
5.7. Preparación del trimetil(trifenilen-1-iletinil)silano ( <b>163</b> ) .....	222
5.8. Preparación del 1-etiniltrifenileno ( <b>164</b> ) .....	222
5.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trifenilen-1-iletinil)fenilo ( <b>157</b> ) .....	223
5.10. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-((4 <i>H</i> -ciclopenta[def]trifenilen-4-ilideno)metil)fenilo ( <b>167</b> ) y trifluorometanosulfonato de 2-(benzo[e]piren-4-il)fenilo ( <b>158</b> ) .....	224
5.11. Preparación del benzo[ <i>l</i> ]indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno ( <b>P7</b> ) .....	225
5.12. Preparación del 2-bromo-3-metoxinaftaleno ( <b>129</b> ) .....	226
5.13. Preparación del 1-(3-metoxinaftalen-2-il)pireno ( <b>169</b> ) .....	226
5.14. Preparación del 3-(piren-1-il)naftalen-2-ol ( <b>170</b> ) .....	227
5.15. Preparación del trifluorometanosulfonato de 3-(piren-1-il)naftalen-2-ilo ( <b>171</b> ) .....	228
5.16. Preparación del benzo[5,6]indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno ( <b>150</b> ) .....	229
5.17. Preparación del 1-(piren-1-il)naftalen-2-ol ( <b>173</b> ) .....	230
5.18. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-(piren-1-il)naftalen-2-ilo ( <b>175</b> ) .....	231
5.19. Preparación del benzo[6,7]indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno ( <b>151</b> ) .....	232
5.20. Preparación del 2-bromonaftalen-1-ol ( <b>177</b> ) .....	232
5.21. Preparación del 2-(piren-1-il)naftalen-1-ol ( <b>178</b> ) .....	233
5.22. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(piren-1-il)naftalen-1-ilo ( <b>179</b> ) .....	234

# ÍNDICE

5.23. Preparación del benzo[4,5]indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno (152) .....	235
6. Síntesis de los compuestos del Capítulo IV.....	237
6.1. Preparación del 2,3,6,7,10,11-hexafluorotrifenileno (145) .....	237
6.2. Preparación de la 2,7-dibromofenantreno-9,10-diona (219) .....	237
6.3. Preparación de la 5,10-dibromo-1,3-difenil-2 <i>H</i> -ciclopenta[ <i>l</i> ]fenantren-2-ona (206) .....	238
6.4. Preparación del 2,7-dibromo-11,12-difluoro-9,14-difenilbenzo[ <i>f</i> ]tetrafeno (200) .....	238
6.5. Preparación del 2,7-dibromo-11,12-dimetoxi-9,14-difenilbenzo[ <i>f</i> ]tetrafeno (201) .....	239
6.6. Preparación de la 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona (224).....	240
6.7. Preparación de la 5,10-diiodo-1,3-difenil-2 <i>H</i> -ciclopenta[ <i>l</i> ]fenantren-2-ona (225) .....	240
6.8. Preparación del 2,7-diiodo-9,18-difeniltribenzo[ <i>f,k,m</i> ]tetrafeno (202) .....	241
6.9. Preparación del 4,5-bis(benzo[ <i>b</i> ]tiofen-3-il)ftalonitrilo (203) .....	241
6.10. Preparación del compuesto 204 .....	242
6.11. Preparación del 2-metilbenzo[ <i>b</i> ]tiofeno (239) .....	243
6.12. Preparación del 3-bromo-2-metilbenzo[ <i>b</i> ]tiofeno (240) .....	243
6.13. Preparación del 4,4,6-trimetil-2-(2-metilbenzo[ <i>b</i> ]tiofen-3-il)-1,3,2-dioxaborinano (243) .....	244
6.14. Preparación del 4,5-bis(2-metilbenzo[ <i>b</i> ]tiofen-3-il)ftalonitrilo (205).....	245





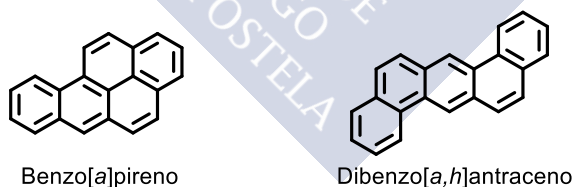
## **INTRODUCCIÓN**



## INTRODUCCIÓN

### 1. Hidrocarburos policíclicos aromático (HPAs)

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituyen una amplia familia de compuestos orgánicos formados por la fusión de dos o más anillos bencénicos.<sup>1</sup> Los HPAs son prácticamente omnipresentes en el planeta, ya que se forman por la combustión parcial de carbón, madera y otras materias orgánicas. Además, también están presentes en la materia interestelar, siendo las moléculas más abundantes detectadas en el espacio. Históricamente, los HPAs se han considerado contaminantes ambientales muy comunes,<sup>2</sup> incluso se han descrito las propiedades carcinogénicas de algunos de ellos, como el benzo[*a*]pireno o el dibenzo[*a,h*]antraceno (Figura 1). Más recientemente, los HPAs han despertado un enorme interés en el campo de la electrónica molecular debido a sus interesantes propiedades optoelectrónicas, y a sus posibles aplicaciones en la fabricación de transistores orgánicos de efecto campo (*Organic Field-Effect Transistors*, OFETs), diodos orgánicos emisores de luz (*Organic Light-Emitting Diodes*, OLEDs) o células orgánicas fotovoltaicas (*Organic Photovoltaics*, OPVs), entre otros dispositivos electrónicos. Además, el descubrimiento del grafeno,<sup>3</sup> el cual se puede considerar como un HPA gigante, ha impulsado de forma definitiva el estudio de este tipo de hidrocarburos.



**Figura 1.** Ejemplos de HPAs carcinogénicos.

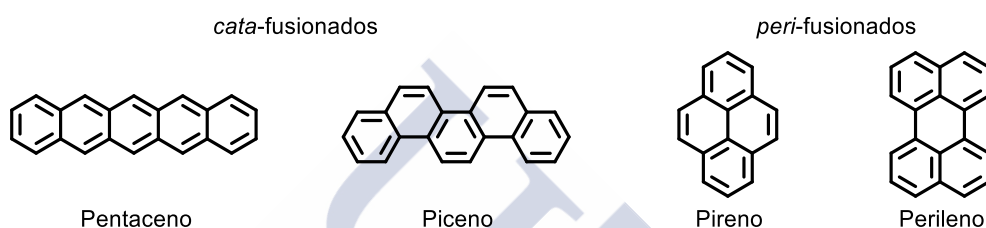
Debido a la gran diversidad estructural de los HPAs, se han establecido diferentes clasificaciones. Una de estas clasificaciones se establece en función del tipo de fusión

<sup>1</sup> a) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Wiley, **1997**. b) Fetzer, J. C. *Large ( $C \geq 24$ ) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry and Analysis*. Ed. Winefordner, J. D., Wiley, **2000**. c) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I/II. Academic Press, **1964**. d) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*. Wiley-VCH, **2000**.

<sup>2</sup> Lush, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Imperial College Press, **2005**.

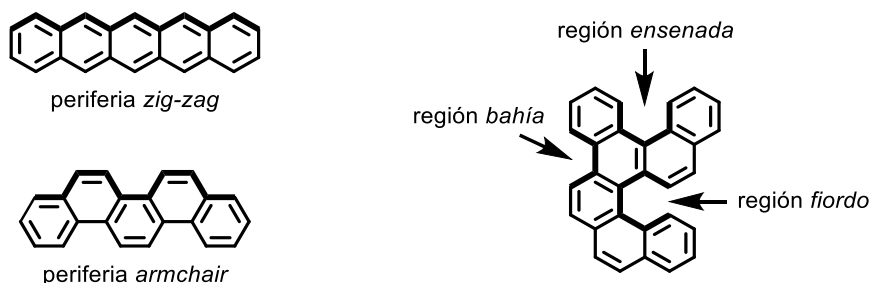
<sup>3</sup> Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.

que presentan sus anillos bencénicos. Cuando todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la estructura, el HPA se denomina *cata*-fusionado. Moléculas como el pentaceno o el piceno, son algunos ejemplos clásicos de este tipo de compuestos (Figura 2). Por el contrario, se definen los HPAs *peri*-fusionados como aquellos que poseen átomos de carbono compartidos por tres anillos bencénicos fusionados, es decir, no todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la molécula. El pireno o el perileno constituyen ejemplos típicos de este tipo de HPAs (Figura 2).



**Figura 2.** Ejemplos de HPAs *cata* y *peri*-fusionados.

Otro aspecto importante en la clasificación de HPAs está relacionado con la periferia del núcleo aromático. En función de la geometría del hidrocarburo se definen periferias *zig-zag* como aquellas obtenidas de la fusión de los anillos bencénicos de forma lineal (Figura 3). Por el contrario, se definen periferias *armchair* como aquellas que contienen zonas cóncavas delimitadas por tres anillos bencénicos con fusión angular y que, por su geometría, se denominan regiones *bahía*. Si la concavidad está formada por 4 o 5 anillos fusionados de forma angular, estas regiones se denominan *ensenada* (cove) o *fiordo*, respectivamente.



**Figura 3.** Periferias y regiones moleculares de los HPAs.

Esta distinción es importante porque tanto las propiedades como la estabilidad de estos compuestos están directamente relacionadas con su estructura y geometría.



Erich Clar introdujo a mediados del siglo XX unas reglas cualitativas que relacionaban de forma sencilla la estabilidad de los HPAs con su estructura, concretamente, en función del número máximo de *sextetes de Robinson* que podían ser identificados en la molécula.<sup>4</sup> Un sextete, representado por un círculo, es un sistema formado por tres dobles enlaces conjugados contenidos en un anillo de seis miembros.<sup>5</sup> En 1972, Clar formuló la regla que lleva su nombre, según la cual la estructura resonante más representativa de un HPA es aquella que se puede representar con el mayor número posible de sextetes. Por ejemplo, en el caso del fenantreno, la forma resonante **B** (con dos sextetes) es más importante que la **A** (que presenta un único sextete). Esto permite predecir la reactividad de los HPAs, en el caso del fenantreno marcada por la del doble enlace en el anillo central, como se puede reconocer en la estructura **B** (Figura 4).

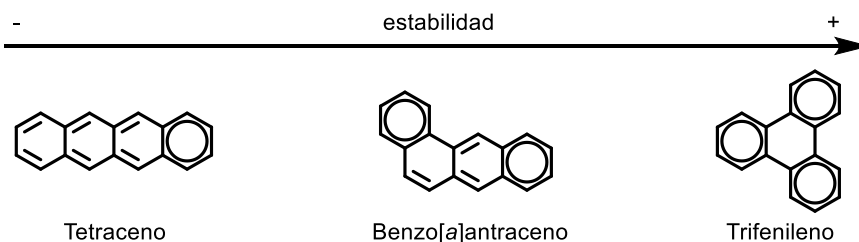


**Figura 4.** Estructuras resonantes del fenantreno y representación de sus sextetes.

En este sentido, a mayor número de sextetes, mayor es la estabilidad del poliareno. En la Figura 5 se muestran tres isómeros estructurales constituidos por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados con diferente geometría. En relación con los orbitales moleculares, las diferencias energéticas entre el HOMO y el LUMO (*gap*) para estructuras con el mismo número de anillos bencénicos, se reducen al disminuir el número de sextetes. Esta diferencia energética también se puede relacionar con la estabilidad del HPA. Así, el trifenileno (tres sextetes) es más estable que el benzo[*a*]antraceno (dos sextetes), que a su vez es más estable que el tetraceno (un sextete).

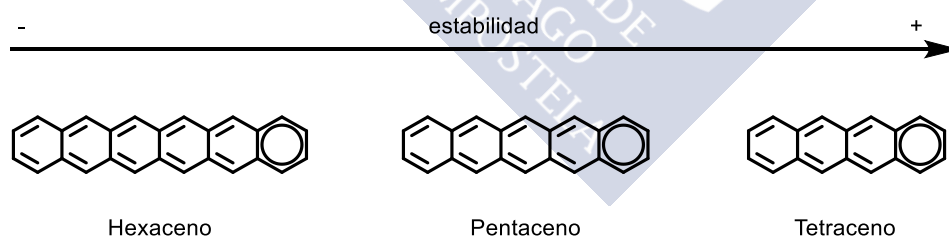
<sup>4</sup> Clar, E. *The aromatic sextet*. Wiley, **1972**.

<sup>5</sup> Armit, J. W.; Robinson, R. J. *Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 1604.



**Figura 5.** Relación entre el número de sextetes y la estabilidad relativa entre tres HPA formados por cuatro anillos bencénicos cata-fusionados.

Los acenos forman una de las familias de HPA donde la regla de Clar es más significativa. Este tipo de HPA están formados por anillos bencénicos *cata*-fusionados de manera lineal. Debido a la disposición geométrica de sus anillos, sólo se pueden representar con un sextete en su estructura, independientemente de su tamaño. Por lo tanto, a medida que aumenta el número de anillos fusionados de forma lineal en esta serie de compuestos, disminuye el carácter aromático de estas moléculas y se incrementa el carácter diénico de los dobles enlaces. En consecuencia, los acenos superiores al pentaceno poseen energías relativamente altas de los orbitales HOMO, convirtiéndose en moléculas con gran inestabilidad en condiciones ambientales (Figura 6).<sup>6</sup> Por ejemplo, el pentaceno disuelto en condiciones ambientales reacciona con oxígeno mediante un proceso relativamente rápido, siendo su tiempo de vida media en disolución de 7.5 min.<sup>7</sup>



**Figura 6.** Relación entre el número de anillos fusionados de forma lineal y la estabilidad relativa de los acenos.

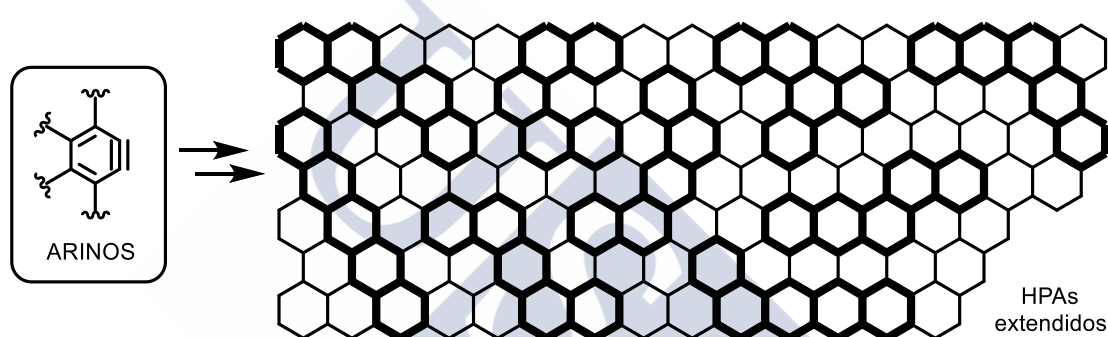
Por otra parte, en los últimos años los HPA extendidos de tamaño nanométrico y geometría plana han despertado un enorme interés entre la comunidad científica debido a su relación estructural con el grafeno y otras nanoestructuras basadas en carbono. La síntesis controlada de estos nanografenos supone un reto importante en

<sup>6</sup> Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4012.

<sup>7</sup> Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16274.

la química actual debido a su tamaño nanométrico y a su baja solubilidad. Algunas de las estrategias sintéticas existentes para la obtención de estos compuestos implican el uso de reacciones de ciclación oxidativa, reacciones de cicloadición o acoplamientos cruzados catalizados por metales, entre otras reacciones.<sup>8</sup>

Debido a su elevada reactividad y versatilidad, los arinos constituyen una herramienta sintética importante en la construcción de HPAs complejos (Figura 7).<sup>9</sup> Concretamente, las reacciones de cicloadición de arinos permiten incorporar anillos bencénicos o fragmentos aromáticos mediante la formación de dos enlaces carbono-carbono en una sola etapa de reacción.



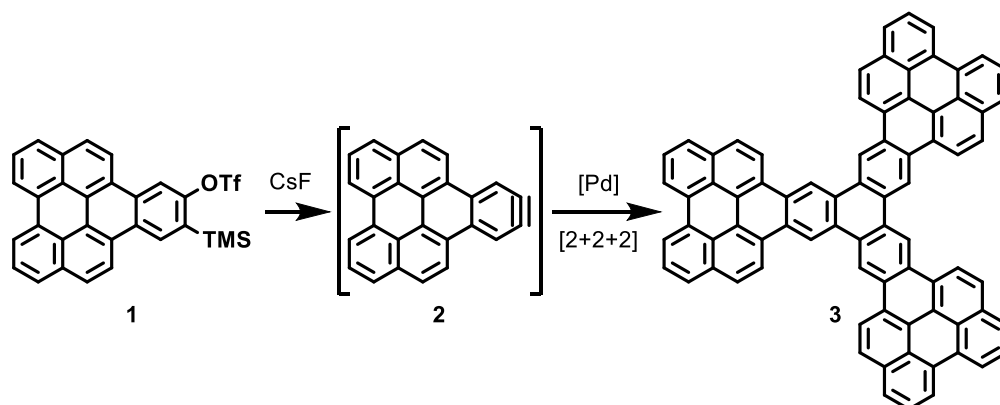
**Figura 7.** Arinos como estrategia sintética en la construcción de HPAs complejos como los superpuestos en negrita sobre fragmento de grafeno (por simplicidad, se dibujan las estructuras con enlaces sencillos).<sup>9</sup>

Durante los últimos años, en esta línea, nuestro grupo de investigación ha empleado química de arinos como método sintético para la obtención de HPAs de tamaño nanométrico. Un ejemplo de ello es la síntesis del nanografeno **3**, con 78 átomos de carbono distribuidos en 22 anillos bencénicos fusionados. La generación del arino policíclico **2** por tratamiento del triflato **1** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, dio lugar al trímero **3** con un 46% de rendimiento, mediante una reacción de cicloadición [2+2+2] del arino **2** (Esquema 1).<sup>10</sup>

<sup>8</sup> a) Peña, D. *Bottom-up Approaches to Nanographenes through Organic Synthesis*, en *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*. Ed. B. Pignataro, Wiley-VCH, **2010**. b) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.

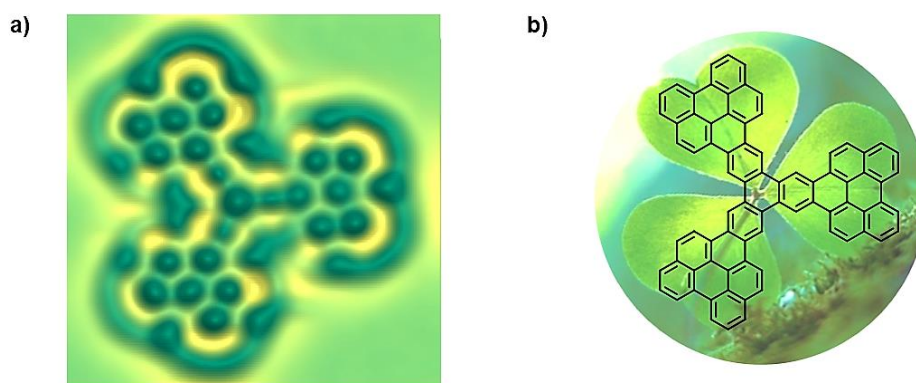
<sup>9</sup> Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.



**Esquema 1.** Obtención del nanografeno **3** a partir del triflato **1**.

La extrema insolubilidad del HPA **3**, impidió su caracterización mediante espectroscopía de RMN. Sin embargo, mediante una colaboración entre nuestro grupo de investigación e investigadores de IBM Research-Zurich en Suiza, fue posible la caracterización de **3** por microscopía de fuerza atómica (AFM) con una punta de sonda funcionalizada con CO.<sup>10</sup> Para ello, el compuesto **3** fue sublimado por calentamiento rápido<sup>11</sup> y depositado sobre una superficie formada por islas de bicapas de NaCl crecidas sobre Cu(111) (NaCl-(2ML)/Cu(111)). Las medidas de AFM se realizaron a 5 K en condiciones de ultra alto vacío, obteniéndose imágenes de la estructura de una única molécula del nanografeno **3** con resolución atómica (Figura 8a). Este tipo de estructuras recuerda a la hoja de trébol, como se puede observar en la Figura 8b.

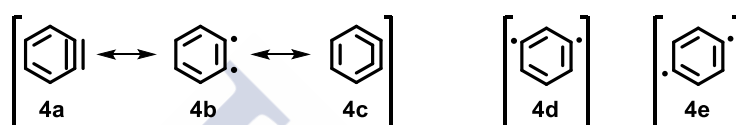


**Figura 8.** a) Imagen de AFM del nanografeno **3** sobre NaCl-(2ML)/Cu(111) empleando una punta de sonda funcionalizada con CO.<sup>10</sup> b) Estructura del compuesto **3** superpuesta sobre una hoja de trébol.

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004.

<sup>11</sup> Rapenne, G.; Grill, L.; Zambelli, T.; Stojkovic, S. M.; Ample, F.; Moresco, F.; Joachim, C. *Phys. Lett.* **2006**, 431, 219.

Los arinos<sup>12</sup> son intermedios de reacción neutros que se pueden considerar derivados de sistemas aromáticos por pérdida formal de dos sustituyentes, permaneciendo dos electrones distribuidos entre dos orbitales. El miembro principal de este grupo de compuestos es el *o*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno (**4a**), resultado de la pérdida de dos sustituyentes vecinales del anillo bencénico. Aunque la mayoría de arinos descritos presentan dos orbitales reactivos en posición relativa *orto*, se ha demostrado también la existencia de isómeros en *meta* y *para*, el *m*-bencino (**4d**) y el *p*-bencino (**4e**), respectivamente (Figura 9).

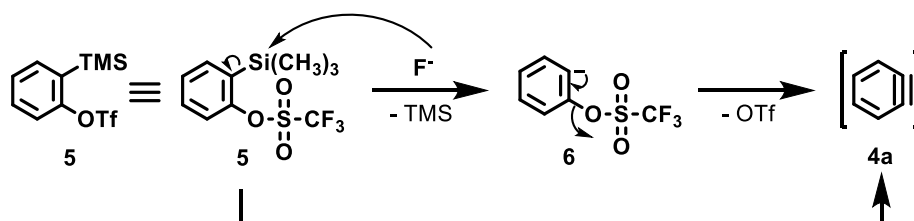


**Figura 9.** Representación estructural de las formas resonantes del *orto*-bencino y los isómeros *meta* y *para*.

La elevada reactividad y, por tanto, el tiempo de vida corto de estas especies moleculares se debe a la tensión provocada por la distorsión de la linealidad en torno a los carbonos *sp*, al encontrarse formando parte de un anillo de seis miembros. Durante la última década, el método más empleado para la generación de bencino ha sido el introducido por Kobayashi y colaboradores en 1983.<sup>13</sup> El tratamiento del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**5**) con una fuente de iones fluoruro genera bencino (**4a**) en condiciones relativamente suaves de reacción y en ausencia de bases fuertes o agentes oxidantes. Posiblemente, el átomo de silicio del grupo trimetilsililo sufre el ataque del anión fluoruro, seguido de una eliminación del grupo triflato en *orto*, generándose así el bencino (**4a**, Esquema 2).

<sup>12</sup> a) Hoffman, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*. Academic Press, **1967**. b) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, 701. c) Sanz, R. *Org. Prep. Pro. Int.* **2008**, 40, 215. d) Wentrup, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 979. e) Tadross, P. M.; Stoltz, B. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3550. f) Bhunia A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3140. g) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3766.

<sup>13</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.



Esquema 2. Generación del bencino (4a) a partir del triflato 5.

## 2. Ciencia de superficies

La ciencia de superficies estudia los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en diversas interfases que involucran superficies de sólidos, como la interfase sólido-líquido, sólido-gas o sólido-vacío. Por otro lado, la química sobre superficies estudia las reacciones químicas que tienen lugar en estas interfases, como los fenómenos experimentados por las moléculas o adsorbatos depositados sobre una superficie sólida. Uno de los pioneros en este campo es Gerhard Ertl, Premio Nobel en Química 2007. Sus primeros trabajos abordaron el estudio de la adsorción de moléculas en monocristales de Ge o la determinación estructural del óxido de Cu.<sup>14</sup> Con el paso de los años, los estudios llevados a cabo en este campo alcanzaron mayor complejidad, demostrándose que la orientación del cristal empleado afecta a la selectividad de reacciones de hidrocarburos<sup>15</sup> o estudiando la diferente reactividad para la disociación de N<sub>2</sub> sobre W cuando la superficie presenta zonas escalonadas.<sup>16</sup> El desarrollo de sistemas de ultra alto vacío (UHV) ha sido un hito esencial en la evolución de la ciencia de superficies, permitiendo el estudio de sistemas limpios. Si la superficie a estudiar es un metal de transición, la frecuencia de colisión de cualquier átomo en la superficie es de aproximadamente 1 s<sup>-1</sup> a 10<sup>-6</sup> mbar. Por tanto, sólo en condiciones de UHV la superficie permanece limpia el tiempo suficiente para un estudio detallado. La reconstrucción de los átomos de una superficie metálica con el fin de alcanzar una configuración de menor energía también ha sido descrita.<sup>17</sup> Se ha comprobado que, incluso las superficies con configuraciones de baja energía se reorganizan en presencia

<sup>14</sup> a) Ertl, G. Z. *Phys. Chem.* **1965**, 5, 49. b) Ertl, G. *Surf. Sci.* **1967**, 6, 208.

<sup>15</sup> Davis, S. M.; Somorjai, G. A. *Hydrocarbon conversion over metal catalyst*, en *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis: Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 4. Eds. King, D. A.; Woodruff, D. P., Elsevier, New York, **1982**.

<sup>16</sup> a) King, D. A.; Wells, M. G. *Proc. R. Soc. London A.* **1974**, 339, 245. b) Singh-Boparai, S. P.; Bowker, M.; King, D. A. *Surf. Sci.* **1975**, 53, 55.

<sup>17</sup> Titmuss, S.; Wander, A.; King, D. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1291.

de adsorbatos. Tras el descubrimiento de las técnicas de microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), la ciencia de superficies ha experimentado un gran auge. La habilidad de registrar imágenes con resolución submolecular y la capacidad de modificar la posición y la naturaleza química de los adsorbatos presentes sobre las superficies ha abierto las puertas a nuevos campos de investigación como la química orgánica sobre superficies.<sup>18</sup> La química orgánica sobre superficies se basa en el estudio de las reacciones químicas que experimentan las moléculas orgánicas depositadas sobre determinadas superficies, así como la identificación y caracterización de los productos formados mediante diferentes técnicas.

### 2.1. Microscopía de efecto túnel<sup>19</sup>

En 1986, Binning y Rohrer, investigadores de IBM Research Zúrich, recibieron el Premio Nobel en Física por la invención del microscopio de efecto túnel (STM, Figura 10),<sup>20</sup> un tipo de microscopía de sonda de barrido (*SPM, Scanning Probe Microscopy*). La característica común de los microscopios SPM es la existencia de una sonda o punta extremadamente fina que rastrea una superficie con gran resolución espacial, llegando incluso a alcanzar la escala atómica. El STM en particular, es una herramienta tremendamente útil para investigar la organización molecular a nivel local, así como la dinámica molecular superficial implicada en procesos de autoensamblaje y las propiedades electrónicas resultantes de las superficies moleculares.<sup>21</sup>

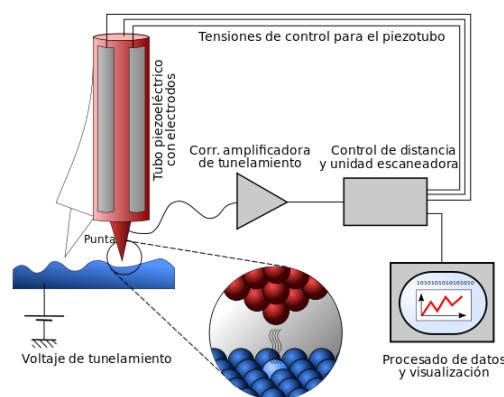
<sup>18</sup> a) Gourdon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6950. b) Peña, D.; Pavliček, N.; Schuler, B.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Gross, L. *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips*, en *On-Surface Synthesis II*. Eds. De Oteyza, D. G.; Rogero, C., Springer, **2016**. c) Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Rec.* **2015**, 15, 295. d) Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6222.

<sup>19</sup> a) Foster, A.; Hofer, W. *Scanning Probe Microscopy*. Springer, New York, **2006**. b) Della Pia, A.; Costantini, G. *Surface Tunneling Microscopy*, en *Surface Sciences*. Eds. Bracco, G.; Holst, B., Springer-Verlag, **2013**. c) Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy*. Springer-Verlag, **2015**.

<sup>20</sup> Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57.

<sup>21</sup> Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7298.





**Figura 10.** Funcionamiento esquemático del microscopio de efecto túnel (STM).<sup>22</sup>

Para su correcto funcionamiento, la punta metálica del STM se aproxima a una distancia de 0.4 a 1.0 nm de una superficie metálica. Entonces, se aplica un voltaje entre la punta y la superficie, que puede permitir a los electrones circular entre ambas mediante el efecto túnel. Las variaciones en la intensidad de esa corriente de tunelización son registradas al paso de la punta metálica sobre diferentes átomos y moléculas de la superficie y, mediante un software específico, se pueden generar imágenes a partir de esa señal eléctrica (Figura 10).

Diferentes tipos de STM han sido desarrollados con el fin de operar en diferentes ambientes como en aire, atmósfera inerte, vacío, líquidos o en celdas electroquímicas. El núcleo principal de estos instrumentos es esencialmente el mismo, aunque las cámaras experimentales o los montajes empleados varían de forma sustancial. Los STM ambientales suelen ser rígidos y compactos, no necesitando de mecanismos anti-vibratoriales elaborados. Sin embargo, un STM que opera en el vacío debe estar situado en una cámara con aislamiento vibracional y suelen presentar sofisticados mecanismos de manipulación de la muestra y de la punta. Normalmente, estos STM disponen de sistemas de preparación *in situ* de la superficie a estudiar (limpieza, deposición de moléculas, etc.), permitiendo el manejo de muestras sin exposición al aire. La resolución del STM depende en gran medida de la punta. Por ejemplo, una punta terminada en un único átomo o molécula permite alcanzar resoluciones submoleculares. El tamaño, forma y composición de este átomo o molécula afecta, no solo a la resolución de la medida de STM, sino también a la estructura electrónica

<sup>22</sup> Institut für Angewandte Physik. The Scanning Tunneling Microscope. Imagen recuperada en Julio 2018 en: [http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm\\_gallery/stm\\_schematic](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic).



registrada. En este caso, la técnica depende en gran medida de la separación entre la muestra y la punta. La terminación de la punta en un único átomo resulta en que la gran mayoría de la corriente de túnel se generaría en él, cuya posición y densidad de estados determinará las condiciones de la medida. Sin embargo, en la práctica resulta muy difícil determinar la configuración atómica exacta de la punta y la corriente empleada viene dada normalmente por un conjunto de átomos. Aun así, se consiguen buenas condiciones de túnel siempre y cuando dichos átomos estén suficientemente localizados y su estructura y estado químico permanezcan constantes durante la medida.

Normalmente, las puntas se preparan mediante pulido mecánico o químico a partir de una enorme variedad de materiales, siendo el wolframio (W) o las aleaciones de Pt-Ir los más comunes.<sup>23</sup> Estos materiales son elegidos debido a su dureza con el fin de evitar daños irreversibles en la punta después de choques accidentales. También son seleccionados debido a su naturaleza inerte, sobre todo las puntas de Pt-Ir, las cuales se suelen emplear en medidas ambientales. Las puntas de W suelen ofrecer formas más regulares, pero su pasivado al exponerlas al aire hace que sean más empleadas en condiciones de ultra alto vacío (UHV). Antes de su uso, las puntas fabricadas son comprobadas mediante microscopía óptica o electrónica.

## 2.2. Microscopía de fuerza atómica<sup>24</sup>

La técnica de microscopía de fuerza atómica fue introducida en 1986 para el estudio de fuerzas extremadamente pequeñas y para el registro de imágenes de superficies no conductoras a escala atómica.<sup>25, 19c</sup> En esta técnica, una punta extremadamente fina se dispone próxima a una superficie escaneándola para obtener un mapa de contornos. Mientras que en STM la señal proviene de las variaciones en la corriente de túnel, en AFM la señal se genera debido a las variaciones en las fuerzas entre la punta y los átomos de la superficie, pudiendo operar también en muestras aislantes. El cómputo

<sup>23</sup> Hoffmann, R.; Barth, C.; Foster, A. S.; Shluger, A. L.; Hug, H. J.; Güntherodt, H. J.; Nieminen, R. M.; Reichling, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17863.

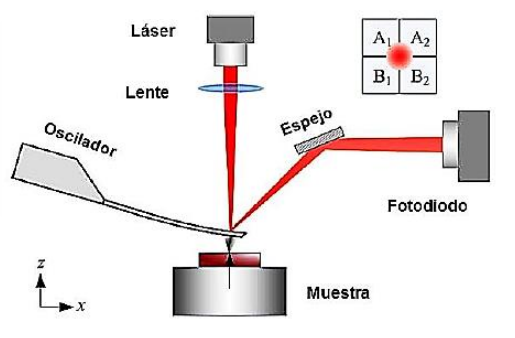
<sup>24</sup> Giessibl, F. *J. Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949.

<sup>25</sup> a) Binnig, G. K. **US Patent 4724318 A**, 9 Feb **1988**. b) Morita, S.; Giessibl, F. J.; Meyer, E.; Wiesendanger, R. (Eds.) *Non contact Atomic Force Microscopy*. Springer, **2015**. c) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.

<sup>19c</sup> Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy*. Springer-Verlag, **2015**.

total de fuerzas presentes abarca diversas interacciones de larga distancia (como fuerzas de van der Waals) y de corta distancia (enlaces químicos, repulsión de Pauli).

La fuerza entre la punta y la muestra se puede medir empleando la desviación del oscilador o *cantilever* en el cual la punta se encuentra montada. El oscilador actúa como un resorte y su desviación es proporcional a la fuerza existente. Si la rigidez del resorte es conocida ( $k$ ), la fuerza entre la punta y la muestra se puede medir a partir de la curvatura producida en el oscilador siguiendo la ley de Hooke ( $F = -kz$ , donde  $F$  es la fuerza y  $z$  es la distancia que se desvía el oscilador con respecto a la posición de equilibrio sin la muestra presente). La desviación del oscilador se suele medir empleando un haz de láser que se refleja desde la parte posterior del oscilador hacia un fotodiodo, tal y como se muestra en la Figura 11.



**Figura 11:** Representación esquemática del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM).<sup>26</sup>

La funcionalización de las puntas de AFM con una molécula de  $\text{CO}$ <sup>27</sup> ha permitido obtener una resolución atómica en imágenes de gran variedad de hidrocarburos policíclicos aromáticos.<sup>28</sup> Esta modificación del AFM ha permitido registrar diferencias mínimas en la densidad de carga o en la longitud de enlaces carbono-carbono no equivalentes en moléculas planas, lo que ha permitido correlacionarlo con su orden de enlace.<sup>29</sup> En la Figura 12 se puede observar la resolución conseguida en las imágenes

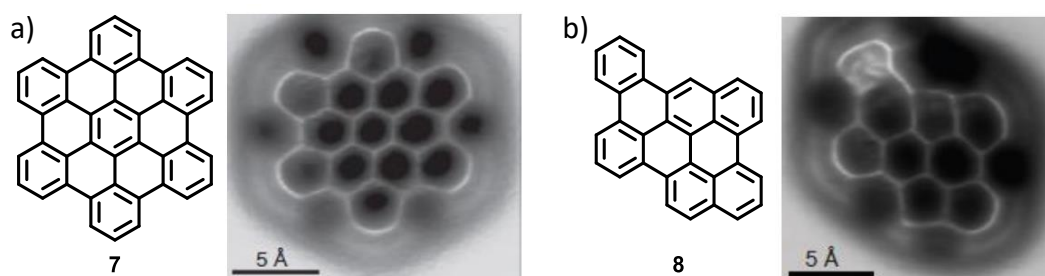
<sup>26</sup> *New interface for non-contact micromanipulation*. Imagen recuperada en Julio 2018 de [www.feel-microworld.meuwi.org](http://www.feel-microworld.meuwi.org).

<sup>27</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, 325, 1110.

<sup>28</sup> Gross, L.; Schuler, B.; Pavlicek, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3888.

<sup>29</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, 337, 1326.

AFM de dos hidrocarburos policíclicos aromáticos diferentes (**7** y **8**), uno de ellos sintetizado por nuestro grupo de investigación (**8**, Figura 12b).<sup>30</sup>

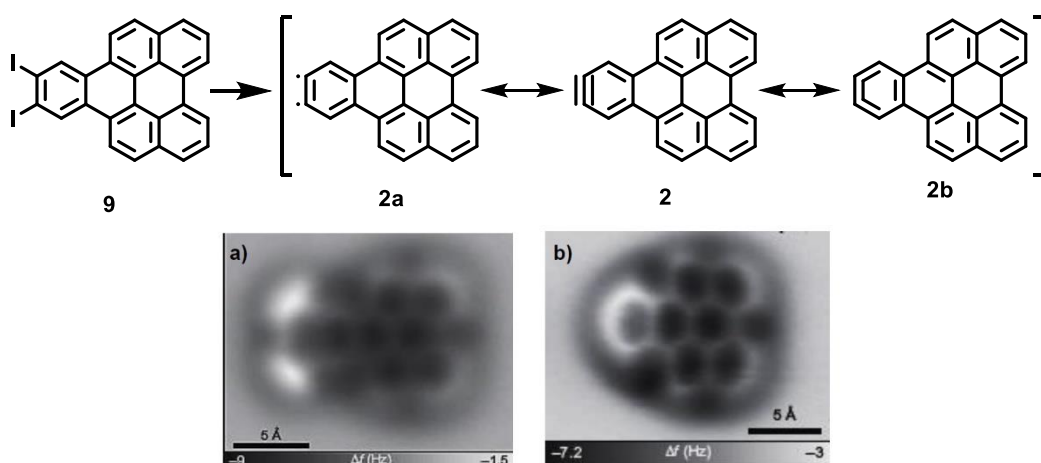


**Figura 12:** Modelos estructurales e imágenes de AFM de: a) hexabenzocoroneno (**7**) y b) dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (**8**). Las moléculas fueron depositadas sobre una bicapa de NaCl/Cu(111), usando una punta de Cu funcionalizada con una molécula de CO, en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y a 5 K.<sup>29</sup>

La relevancia de esta técnica en el campo de la química orgánica es notable y su combinación con STM en la misma implementación experimental constituye una herramienta de gran valor a la hora de investigar la generación de intermedios o productos de reacción. Por ejemplo, combinando STM y AFM con puntas funcionalizadas fue posible la generación de arinos sobre superficie y su visualización con resolución submolecular (Figura 13). La ruptura homolítica de los enlaces C-I del *orto*-diiodoareno **9**, inducida por un pulso de voltaje empleando STM, condujo a la formación del arino **2**. El estudio de los órdenes de enlace de este intermedio mediante AFM permitió identificar la estructura resonante predominante, coincidente con la estructura de tipo cumuleno **2b**.<sup>31</sup>

<sup>30</sup> Criado, A.; Peña, D.; Cobas, A.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9736.

<sup>31</sup> Pavlicek, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623.



**Figura 13:** Esquema de la reacción de generación de un arino mediante ruptura de dos enlaces C-I inducida por pulsos de voltaje en STM; a) Imagen de AFM del *orto*-diiodoareno **9** empleado como precursor del arino. b) Imagen de AFM del arino generado, coincidente con la estructura resonante **2b**.<sup>31</sup>

<sup>31</sup> Pavlicek, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 623.



## **OBJETIVOS GENERALES**



## OBJETIVOS GENERALES

En esta tesis doctoral se planteó como objetivo principal la síntesis en disolución de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) que pudiesen tener aplicación como semiconductores orgánicos, como nanografenos, como patrones moleculares o como monómeros para la síntesis sobre superficies. Estas cuatro áreas se detallan a continuación en los cuatro capítulos de esta tesis.

- **Capítulo I: HPAs como semiconductores orgánicos**

Se planteó la preparación de HPAs susceptibles de ser empleados como semiconductores orgánicos. Se estudiaron las propiedades optoelectrónicas de los compuestos sintetizados más prometedores, para valorar su posible utilización en el campo de la electrónica orgánica.

- **Capítulo II: HPAs como nanografenos**

Se planteó el desarrollo de métodos para la síntesis en disolución de HPAs de tamaño nanométrico que pueden ser considerados como nanografenos.

- **Capítulo III: HPAs como patrones moleculares**

Se planteó la producción de HPAs patrones que puedan ser empleados en el campo de la petroquímica como patrones o estándares moleculares, concretamente en el análisis de las fracciones pesadas del petróleo o los residuos de su pirólisis.

- **Capítulo IV: HPAs como monómeros para la síntesis sobre superficies**

Se planteó la síntesis de diversas moléculas orgánicas para el estudio de su reactividad sobre superficies metálicas y la obtención de diferentes nanoestructuras.







## **CAPÍTULO I**

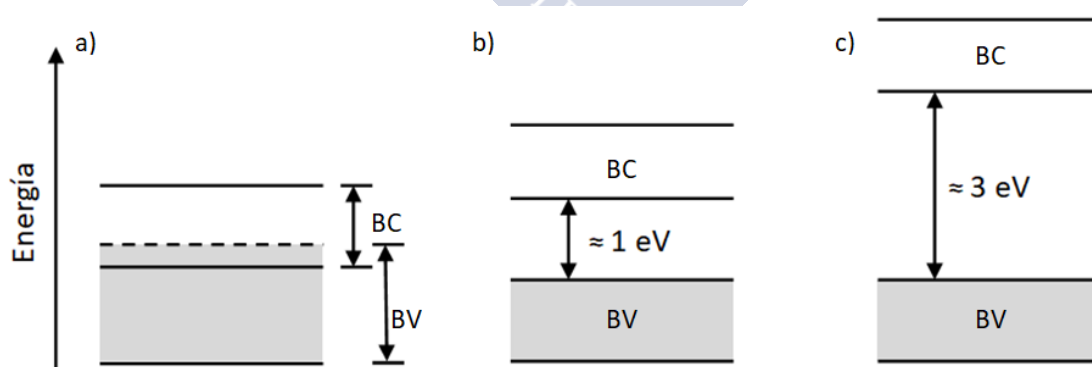
# **HPAs como semiconductores orgánicos**



## CAPÍTULO I: HPAs como semiconductores orgánicos

### 1. Antecedentes

Se define la conductividad eléctrica como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica (flujo de carga eléctrica) a través de sí. Un material puede ser caracterizado de acuerdo con su conductividad eléctrica como aislante, semiconductor o conductor. Las diferencias de comportamientos electrónicos entre unos materiales y otros están originadas por la diferente composición química y la estructura electrónica de los átomos y enlaces que forman el material. Estas diferencias se pueden analizar mediante la estructura de bandas de energía del material, que se representa en la Figura 14.<sup>32</sup> Las bandas de mayor energía implicadas en los procesos de conducción son la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), que se corresponde con las últimas bandas que pueden estar ocupadas por los electrones de enlace del material. Estas bandas pueden solaparse (Figura 14a) o estar separadas por una zona de energía prohibida (energía *gap* o *band gap*), en la que no existen estados energéticos posibles para los electrones de enlace. La energía de estas bandas, su separación, el número de electrones en cada banda, etc., está determinado en parte por factores intrínsecos del material tales como el tipo de enlace, distancia entre los átomos, etc., y también por factores extrínsecos al material, como por ejemplo la temperatura y el contenido de impurezas.<sup>32</sup>



**Figura 14.** Estructura de bandas de un material: a) conductor, b) semiconductor y c) aislante. BV: Banda de valencia, BC: banda de conducción.<sup>32</sup>

<sup>32</sup> Albella, J. M.; Martínez-Duart, J. M.; Agulló-Rueda, F. *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*. Pearson, **2005**.

En el caso de los metales (Figura 14a) la banda de valencia está semiocupada o solapa con la banda de conducción. En ambos casos existen niveles vacantes accesibles, permitiendo así el movimiento de electrones.

Los materiales aislantes (Figura 14c) poseen la banda de conducción separada en varios eV de la banda de valencia, existe un *band gap* significativo ( $> 3$  eV), de forma que se requiere una elevada energía para promover los electrones hacia la banda de conducción. Por ello, la conductividad que presentan los aislantes a temperatura ambiente es extremadamente baja.

En los semiconductores (Figura 14b) la banda de valencia se encuentra completamente llena y la de conducción vacía, separadas mediante un *band gap* relativamente pequeño ( $< 3$  eV), por lo que, a temperatura ambiente, una fracción apreciable de electrones puede pasar a la banda de conducción, donde existe un gran número de estados vacantes. Estas vacantes (y las generadas en la banda de valencia, denominadas huecos) hacen que los electrones puedan participar en los procesos de conducción cuando se aplica un campo eléctrico.<sup>33</sup> Así, aunque su conductividad sea apreciable, será mucho más baja que la de los metales.

La conductividad eléctrica de los materiales se suele medir en unidades S/cm. Atendiendo a estas unidades los conductores presentarían una conductividad superior a  $10^3$  S/cm, los semiconductores se encontrarían entre  $10^3$  y  $10^{-8}$  S/cm y los aislantes presentarían valores de conductividad inferiores a  $10^{-8}$  S/cm.

### 1.1. Semiconductores orgánicos

La posibilidad de utilizar pequeñas moléculas orgánicas y polímeros con propiedades semiconductoras para aplicaciones electrónicas tiene un gran interés tecnológico. En general, los materiales orgánicos son fácilmente procesables, pudiéndose obtener, por ejemplo, películas delgadas de semiconductores orgánicos mediante técnicas como la sublimación a vacío o la deposición por centrifugación *spin-coating*.<sup>34</sup> Además, la

---

<sup>33</sup> Shockley, W. *Electrons and Holes in Semiconductors with Applications to Transistor Electronics*. D. Van Nostrand, **1959**.

<sup>34</sup> a) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28. b) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Demetrio, D. F.; Filho, A. S.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436. c) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. d) Ortiz, R. P.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*,

posibilidad de manipular estructuralmente las moléculas orgánicas con el fin de modular sus propiedades electrónicas les confiere una ventaja frente a otros materiales.

Los materiales de naturaleza orgánica cabría definirlos como sólidos moleculares, ya que la unidad estructural que se repite en la red sólida es una molécula. Las interacciones intermoleculares que predominan son de naturaleza no covalente. Este tipo de interacciones dificulta la adopción de una estructura ordenada en la que se favorezca un solapamiento óptimo de los orbitales de las diferentes moléculas. En consecuencia, salvo en casos excepcionales, la estructuración de bandas de energía no se encuentra favorecida y los niveles energéticos en el sólido, generalmente, quedarán definidos por niveles localizados sobre cada molécula.<sup>35</sup> Aun así, dentro del contexto de los semiconductores se puede establecer un paralelismo energético entre las bandas de valencia y de conducción y los orbitales moleculares. Así, el orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) se relacionaría con el límite superior de la banda de valencia y se encontrará separado por un espaciado energético del orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Esta diferencia de energía, denominada HOMO-LUMO *gap*,  $E_{\text{gap}}$  o simplemente *gap*, se relacionaría con el *band gap* entre la banda de valencia y la de conducción, y es un parámetro crucial en la caracterización de un semiconductor orgánico.

En general, los compuestos orgánicos son aislantes. Sin embargo, muchos contienen enlaces  $\pi$  conjugados que mejoran tanto la deslocalización intramolecular como las interacciones intermoleculares. De esta manera pueden poseer un HOMO-LUMO *gap* en el rango de los semiconductores (<3 eV). A pesar de la dificultad que presenta el transporte de carga en semiconductores orgánicos, la densidad de corriente que pueden llegar a conducir es suficiente para hacerlos aptos para la fabricación de dispositivos electrónicos, convirtiéndolos en una alternativa tecnológicamente interesante para la industria electrónica.

205. e) Murphy, A. R.; Frechét, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066. f) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501.

<sup>35</sup> Bässler, H. *Phys. Status Solidi B.* **1993**, *175*, 15.

Son varios los factores determinantes para el desarrollo de semiconductores orgánicos, como por ejemplo las energías de los orbitales frontera ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ), la diferencia energética entre dichos orbitales (*gap* o  $E_{\text{gap}}$ ), el empaquetamiento en estado sólido o capa fina y su estabilidad. Alguno de estos parámetros se pueden determinar sencillamente de forma experimental. Por ejemplo, los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO se pueden determinar mediante voltametría cíclica, mientras que el *gap* se puede estimar a partir de la absorción de menor energía en el espectro UV-visible.

En las últimas décadas, el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos ha sido el tema principal de numerosos trabajos sobre dispositivos electrónicos. Los dispositivos más representativos en los que se han empleado materiales orgánicos semiconductores son los OFETs (*Organic Field-Effect Transistors*), los OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), las células solares y los sensores.<sup>36</sup> Posiblemente, los transistores son los dispositivos electrónicos más estudiados en electrónica orgánica. Los transistores son dispositivos que actúan como amplificadores, como moduladores de señales o como interruptores electrónicos en los equipos electrónicos. Dentro de la familia de los transistores, uno de los más interesantes y utilizados, es el FET (*Field-Effect Transistor*). Este dispositivo se basa en el control de la conductividad de un canal de un material semiconductor mediante un campo eléctrico. El concepto de efecto campo en semiconductores orgánicos se formuló en 1970 cuando Barbe describió medidas de efecto campo realizadas sobre un monocristal de ftalocianina no metalada.<sup>37</sup> Sin embargo, no fue hasta 1986 cuando Tsumura y colaboradores describieron el primer transistor de efecto campo basado en una molécula orgánica (OFET), concretamente empleando politiofeno.<sup>38</sup> Las principales ventajas que presentan los OFETs en comparación con transistores a base de silicio amorfo, son el bajo coste, la mejora en la procesabilidad y la compatibilidad con sustratos flexibles.

---

<sup>36</sup> a) Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem Rev.* **2011**, *111*, 7260. b) Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009. c) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595. d) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.

<sup>37</sup> Barbe, D. F.; Westgate, C. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 2679.

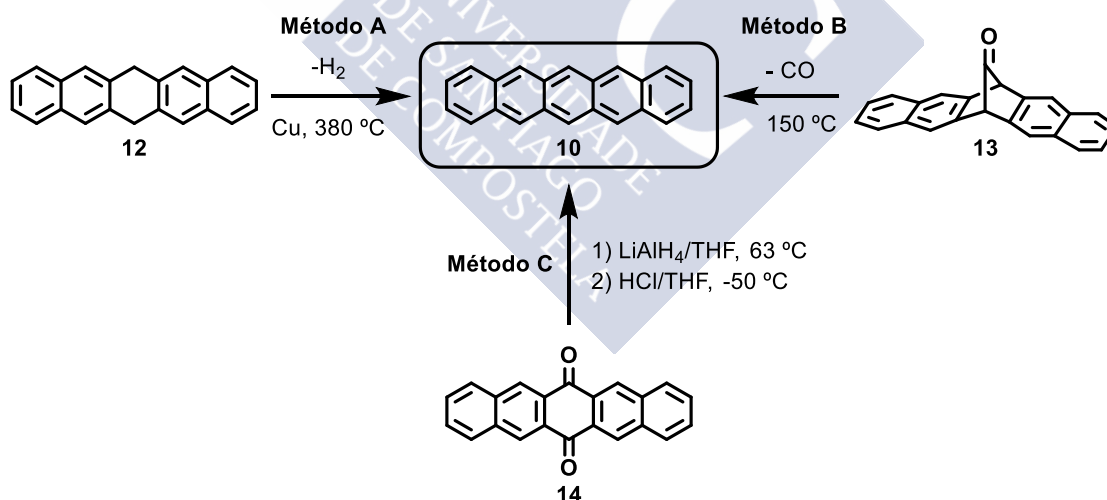
<sup>38</sup> a) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *App. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210. b) Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699.

### 1.1.1. HPAs empleados como semiconductores

El descubrimiento de nuevos semiconductores orgánicos ha sido el tema principal de numerosos trabajos sobre dispositivos electrónicos. Ejemplos significativos de semiconductores orgánicos son el pentaceno (**10**) y el rubreno (**11**), que están estrechamente relacionadas con algunas de las moléculas sintetizadas en esta tesis doctoral.

#### 1.1.1.1. Pentaceno

El pentaceno (**10**,  $C_{22}H_{14}$ , Esquema 3) es una molécula plana compuesta por cinco anillos de benceno fusionados linealmente. En el Esquema 3 se muestran tres métodos empleados comúnmente para su obtención. El **método A** consiste en una deshidrogenación del compuesto **12** catalizada por cobre a 380 °C.<sup>39</sup> Por otro lado, el **método B** se basa en el calentamiento a 150 °C de la molécula **13**, que produce su descarbonilación y aromatización, obteniéndose pentaceno (**10**) de forma eficiente.<sup>40</sup> Finalmente, en el **método C** el pentaceno (**10**) se obtiene por reducción de la dicetona **14** empleando  $LiAlH_4$ .<sup>41</sup>



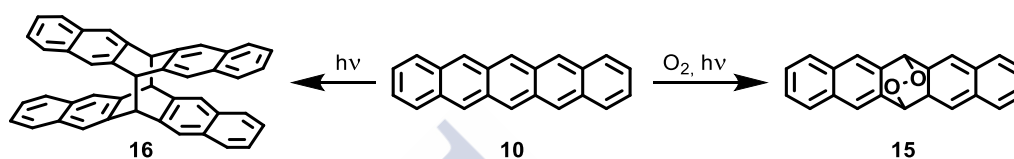
Esquema 3. Métodos de síntesis del pentaceno (**10**).

<sup>39</sup> Toyota, S.; Iwanaga, T. *Science of Synthesis* **2010**, 45, 745.

<sup>40</sup> Chen, K. Y.; Hsieh, H. H.; Wu, C. C.; Hwang, J. J.; Chow, T. J. *Chem. Commun.* **2007**, 10, 1065.

<sup>41</sup> Mota, M. L.; Rodríguez, B.; Carrillo, A.; Ambrosio, R. C.; Luque, P. A.; Mireles, M.; Vivaldo, I.; Quevedo, M. A. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1154, 511.

El pentaceno (**10**) ha sido ampliamente estudiado como semiconductor de tipo *p* en OFETs,<sup>42</sup> ya que además de un *gap* en torno a 2.0 eV, presenta una alta movilidad de carga.<sup>43, 44, 45</sup> Sin embargo, su inestabilidad en condiciones ambientales limita su aplicación práctica en dispositivos electrónicos, debido a que se degrada mediante una reacción de fotooxidación en la que el anillo central reacciona con oxígeno en estado singlete para dar lugar al endoperóxido **15**.<sup>46</sup> Incluso en ausencia de oxígeno, el pentaceno es inestable en disolución, dando lugar al dímero **16** (Esquema 4).<sup>47</sup>



Esquema 4. Oxidación y dimerización del pentaceno (**10**).

En 2009 investigadores de IBM-Research en Zúrich emplearon el pentaceno (**10**) depositado sobre una bicapa de NaCl depositada sobre Cu(111), para obtener la imagen molecular de mayor resolución obtenida hasta la fecha (Figura 15), mediante la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM) operando en ultra alto vacío a una temperatura de 5 K y con una punta modificada con una única molécula de CO.<sup>48</sup>

<sup>42</sup> a) Endres, R. G.; Fong, C. Y.; Yang, L. H.; Witte, G.; Wöll, C. *Comput. Mater. Sci.* **2004**, 29, 362. b) Tiwari, S. P.; Potscavage Jr., W. J.; Sajoto, T.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2010**, 11, 860. c) Morisaki, H.; Koretsune, T.; Hotta, C.; Takeya, J.; Kimura, T.; Wakabayashi, Y. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 1. d) Zhang, X. H.; Tiwari, S. P.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2009**, 10, 1133. e) Braga, D.; Horowitz, G.; *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1473. f) Tiwari, S. P.; Potscavage, W. J.; Sajoto, T.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Org. Electron.* **2010**, 11, 860. g) Ante, F.; Kalblein, D.; Zschieschang, U.; Canzler, T. W.; Werner, A.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Sekitani, T.; Someya, T.; Klauk, H. *Small* **2011**, 7/9, 1186. h) Dey, A.; Avendanno, A.; Venugopal, S.; Allee, D. R.; Quevedo, M.; Gnade, B. *IEEE Electron Device Lett.* **2011**, 32, 650. i) Torsi, L.; Magliulo, M.; Manoli, K.; Palazzo, G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8612.

<sup>43</sup> a) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066. b) Bendikov, M.; Wudl, F. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891. c) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.

<sup>44</sup> Ruiz, R.; Choudhary, D.; Nickel, B.; Toccoli, T.; Chang, K.-C.; Mayer, A. C.; Clancy, P.; Blakely, J. M.; Headrick, L. R.; Iannotta, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4497.

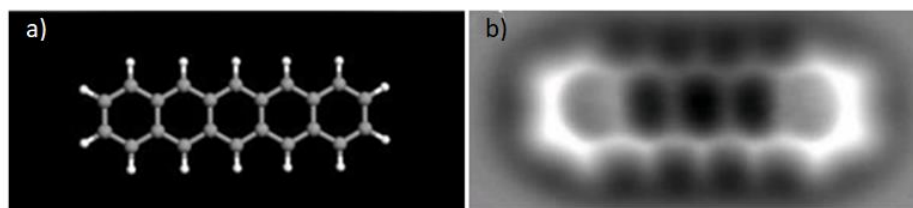
<sup>45</sup> a) Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, 18, 606. b) Kelley, T. W.; Boardman, L. D.; Dunbar, T. D.; Muyres, D. V.; Pellerite, M. J.; Smith, T. Y. P. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 5877.

<sup>46</sup> Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179.

<sup>47</sup> Berg, O.; Chronister, E. L.; Yamashita, T.; Scott, G. W.; Sweet, R. M.; Calabrese, J. J. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 2451.

<sup>48</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, 325, 1110.





**Figura 15.** (a) Modelo de una molécula de pentaceno (**10**). (b) Imagen de AFM de una molécula de pentaceno (**10**) sobre NaCl/Cu(111).<sup>48</sup>

Cabe indicar que la introducción de determinados sustituyentes en el núcleo aromático del pentaceno, como los grupos (trialquilsilil)acetileno, permite acceder a derivados más solubles y estables en condiciones ambientales.<sup>49</sup>

#### 1.1.1.2. Rubreno

El rubreno, o 5,6,11,12-tetrafeniltetraceno (**11**, Esquema 5), se conoce desde la primera mitad del siglo XX.<sup>50</sup> En el Esquema 5 se muestran dos métodos descritos para la obtención del rubreno (**11**). Una posibilidad consiste en prepararlo a partir del alcohol 1,1,3-trifenilpropargílico (**17**) en una reacción *one pot* (**método A** del Esquema 5). Concretamente, el tratamiento de **17** con cloruro de tionilo genera el cloroaleno **18**, el cual experimenta una dimerización seguida de una pérdida de HCl, obteniéndose finalmente el rubreno (**11**).<sup>51</sup> El rubreno también se puede sintetizar mediante la reacción de Diels-Alder entre el isobenzofurano **19** y la 1,4-naftoquinona (**20**), seguida de una deshidratación y posterior oxidación, obteniéndose **21** (**método B**, Esquema 5). La adición de fenil-litio seguida por la deshidratación con HI da lugar al rubreno (**11**).<sup>52</sup>

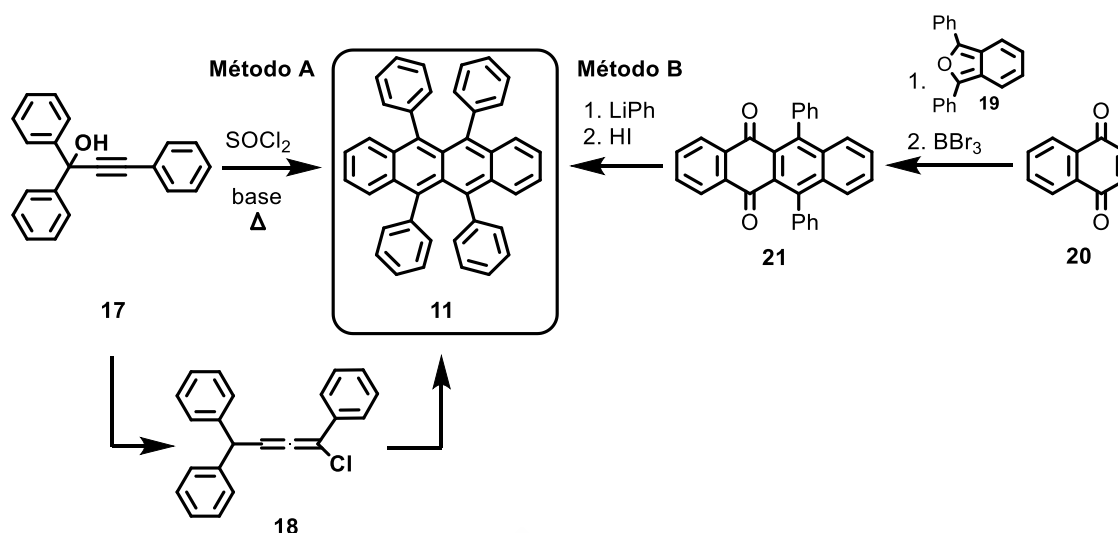
<sup>48</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, 325, 1110.

<sup>49</sup> a) Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482. b) Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.*, **2002**, 4, 15.

<sup>50</sup> a) Moureu, C.; Dufraisse, C.; Dean, P. M. *Compt. Rend.* **1926**, 182, 1440. b) Moureu, C.; Dufraisse, C.; Enderlin, L. *Compt. Rend.* **1928**, 187, 406. c) Dufraisse, C.; Enderlin, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, 51, 132. d) Dufraisse, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1933**, 53, 789.

<sup>51</sup> Rigaudy, J.; Capdevielle, P. *Tetrahedron*, **1977**, 33, 767.

<sup>52</sup> Dodge, J. A.; Bain, J. D. Chamberlin, A. R. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4190.



Esquema 5. Métodos para la obtención del rubreno (**11**).

La química y propiedades del rubreno (**11**) fueron ya estudiadas en la década de los 60 del siglo pasado<sup>53</sup> y más tarde se estudió su aplicación en los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED).<sup>54</sup> El rubreno (**11**) es un semiconductor orgánico con un *gap* de 2.25 eV.<sup>55</sup> Es significativamente más estable en condiciones ambientales que el pentaceno, ya que los sustituyentes fenilo protegen el nucleo aromático frente a su oxidación. En los últimos años, el interés en este compuesto ha aumentado enormemente motivado por el descubrimiento de su elevada movilidad de carga (hasta  $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),<sup>56</sup> y de hecho, el rubreno se ha convertido en uno de los materiales más estudiados como semiconductor en transistores de efecto campo. En esto ha influido su disponibilidad sintética y la facilidad de crecimiento de cristales de alta calidad, lo que ha permitido la fabricación de dispositivos semiconductores de forma sencilla (Figura 16).<sup>57</sup>

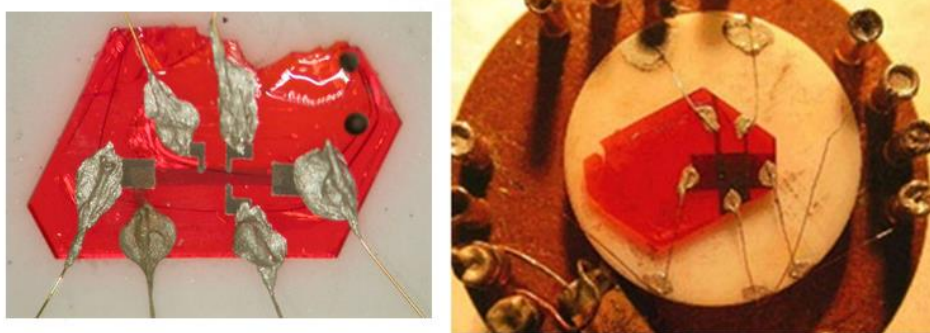
<sup>53</sup> Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003.

<sup>54</sup> a) Saxena, K.; Mehta, D. S.; Rai, V. K.; Srivastava, R.; Chauhan, G.; Kamalasanan, M. N.; Jain, V. K. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 1660. b) Huang, H.-H.; Chu, S.-Y.; Kao, P.C.; Chena, Y.-C. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5669. c) Lee, D.-H.; Choi, J. S.; Chae, H.; Chung, C.-H.; Cho, S. M. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 161. d) Wang, Z.; Lou, Y.; Naka, S.; Okada, H. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1198. e) Ding, B.; Zhu, W.; Jiang, X.; Zhang, Z. *Solid State Commun.* **2008**, *148*, 226.

<sup>55</sup> Li, J.; Ni, Z.; Zhang, X.; Li, R.; Dong, H.; Hu, W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8376.

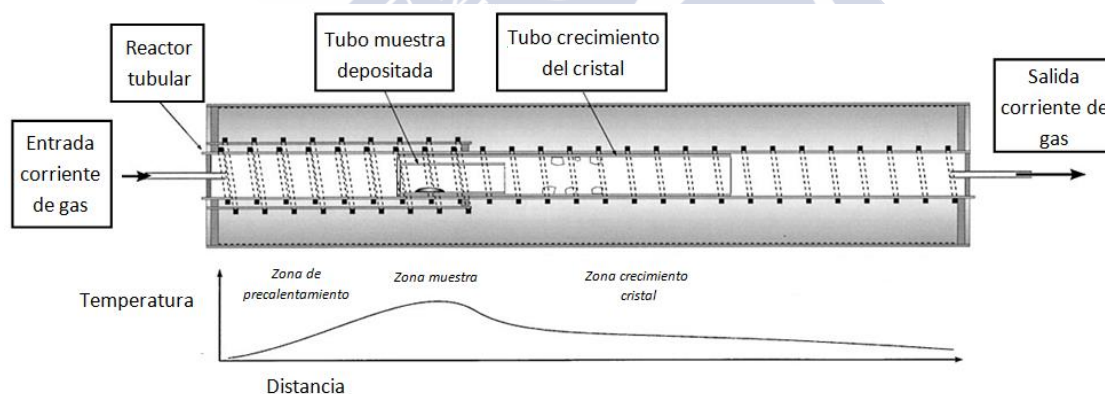
<sup>56</sup> Hasegawa, T.; Takeya, J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024314.

<sup>57</sup> a) Najafov, H.; Lee, B.; Zhou, Q.; Feldman, L. C.; Podzorov, V. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 938. b) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452. c) Reese, C.; Bao, Z. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 329.



**Figura 16.** Imágenes de transistores fabricados con un monocristal de rubreno (**11**).<sup>58</sup>

Los cristales de alta calidad del rubreno (**11**) se pueden obtener mediante deposición física de vapor en un horno tubular. Este método consiste en el calentamiento del rubreno purificado bajo un flujo constante de un gas portador dentro de un tubo al que se aplica un gradiente de temperatura superficial (Figura 17). En general, para este método se requieren altas temperaturas, por lo que los materiales orgánicos han de ser térmicamente estables. La elección del gradiente de temperatura y el gas portador son característicos de cada compuesto y son factores críticos para el crecimiento óptimo del cristal.



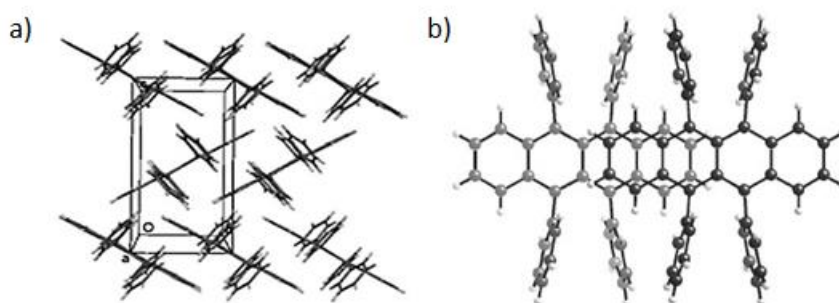
**Figura 17.** Horno tubular para el crecimiento de cristales mediante deposición física de vapor.<sup>59</sup>

Diferentes condiciones de crecimiento de los cristales del rubreno (**11**) pueden originar diferentes polimorfos, que a su vez dan lugar a diferentes propiedades eléctricas. Se han descrito tres polimorfos del rubreno (**11**): el monoclinico, el triclinico y el ortorrómbico, donde el ortorrómbico (Figura 18a) es el que permite una mayor

<sup>58</sup> Podzorov Group. *Investigating novel semiconductors at Rutgers University*. Rutgers University. Imagen recuperada en Julio 2018 de : <http://www.physics.rutgers.edu/~podzorov/photos.php>.

<sup>59</sup> Laudise, R. A.; Kloc, C.; Simpkins, P. G.; Siegrist, T. J. *Cryst. Growth* **1998**, 187, 449.

movilidad de carga ya que se producen apilamientos dominados por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de moléculas adyacentes (Figura 18b) en la dirección principal de la conducción.



**Figura 18.** a) Empaquetamiento de rubreno (**11**) ortorrómbico. b) Apilamiento dominado por interacciones  $\pi$ - $\pi$  en un par de moléculas de rubreno (**11**).<sup>57b</sup>

---

<sup>57b</sup> Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.

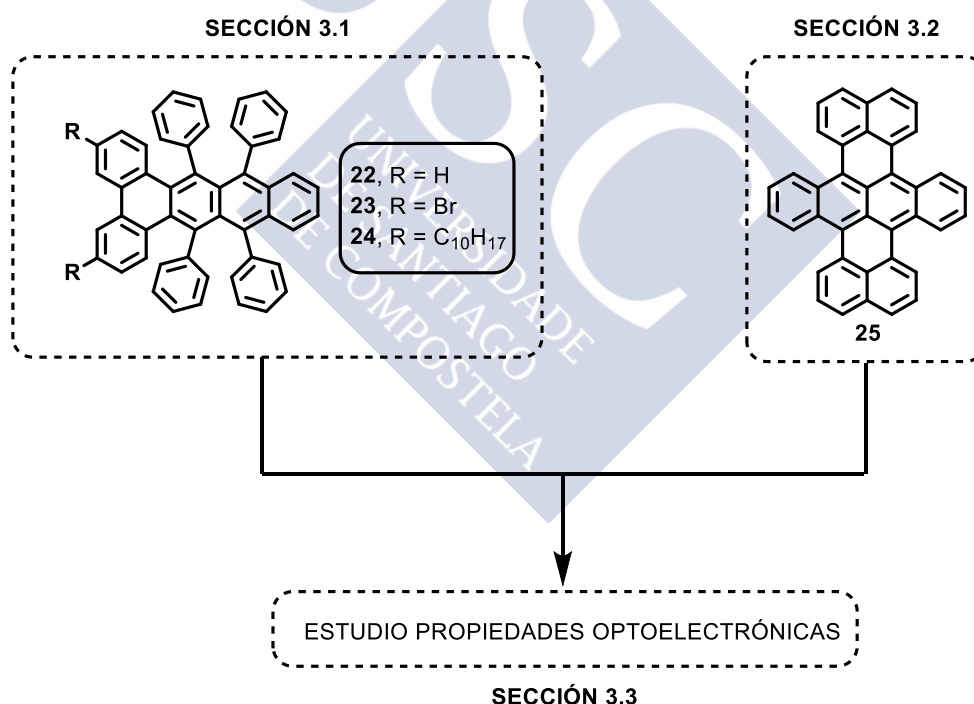
## 2. Objetivos específicos del capítulo I

El objetivo principal de este capítulo es la preparación de moléculas con potencial para su empleo como semiconductores orgánicos. Este capítulo está dividido en tres secciones.

En la sección 3.1 se discutirá la preparación de **derivados del rubreno** solubles y estables (**22**, **23** y **24**) que mantengan propiedades propias de un semiconductor orgánico.

En la sección 3.2 se describirá una metodología sencilla y eficaz para acceder al **dibenzoterrileno (25)**, optimizándose así la ruta sintética descrita hasta el momento.

En la sección 3.3 se estudiarán las **propiedades electrónicas** de los sistemas policíclicos sintetizados en las secciones anteriores. Se detallará la realización de los espectros de absorción, emisión y voltamperometrías cíclicas.





### 3. Discusión de resultados del capítulo I

#### 3.1. Síntesis de dibenzorubrenos

Como se comentó anteriormente, el rubreno (**11**) posee unas excelentes propiedades semiconductoras (ver página 28). Sin embargo, muestra una baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes y, a pesar de ser más estable que los acenos sin sustitución en los anillos centrales, se degrada por oxidación en condiciones ambientales.<sup>60</sup> Estas características pueden dificultar su aplicación en el desarrollo de dispositivos semiconductores de base orgánica, lo que lleva a investigar en busca de nuevos derivados del rubreno que muestren una mayor estabilidad y solubilidad, pero sin alterar las propiedades semiconductoras.

Normalmente, los acenos son moléculas planas y rígidas. Sin embargo, la modificación de la periferia mediante la introducción de anillos bencénicos fusionados angularmente o la incorporación de grupos voluminosos, puede inducir la torsión longitudinal en estos HPAs. La energía requerida para torsionar un HPA es relativamente baja; es energéticamente menos costoso que distorsionar los ángulos de enlace o alargar los enlaces C-C. De hecho, el estudio de cristales de acenos sustituidos mediante difracción de rayos X, ha demostrado que son posibles desviaciones importantes de la planaridad en este tipo de moléculas.<sup>61</sup>

Los benzoderivados de acenos resultan de la fusión angular de anillos bencénicos en los anillos aromáticos terminales.<sup>62, 63</sup> Para la mayoría de las moléculas de este tipo, la presencia de sustituyentes fenilo en los anillos adyacentes a los grupos benzo-fusionados provoca un considerable impedimento estérico, lo que produce una torsión en la molécula. Esta distorsión de la planaridad en derivados de acenos torsionados (*twistacenos*) causa cambios mínimos en las propiedades electrónicas de los sistemas conjugados, a la vez que proporciona protección frente a reacciones de oxidación o degradación y aumenta su solubilidad en comparación con los acenos análogos.<sup>64</sup> Por

<sup>60</sup> Fumagalli, E.; Raimondo, L.; Silvestri, L.; Moret, M.; Sassella, A.; Campione, M. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3246.

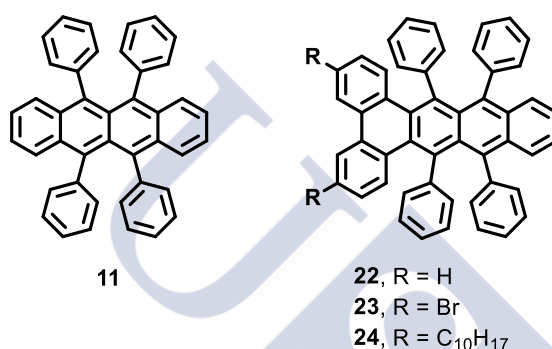
<sup>61</sup> Pascal Jr., R. A.; Quin, Q. *Tetrahedron* **2008**, 64, 8630.

<sup>62</sup> Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1937.

<sup>63</sup> Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

<sup>64</sup> Norton, J. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4162.

ello, en esta tesis, se decidió estudiar la síntesis de tres derivados del rubreno con congestión estérica, los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24** (Figura 19). El dibenzorubreno **22** nos permite estudiar cómo la distorsión de la planaridad afecta a su estabilidad, solubilidad y a sus propiedades electrónicas, comparándolas con las del rubreno (**11**). El derivado dibromado **23** permite acceder a otros dibenzorubrenos funcionalizados, empleando reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd. Un ejemplo de ello es la obtención del derivado **24**, con cadenas alquilalquílicas que, previsiblemente, aumentarían la solubilidad del compuesto, facilitando su manipulación.

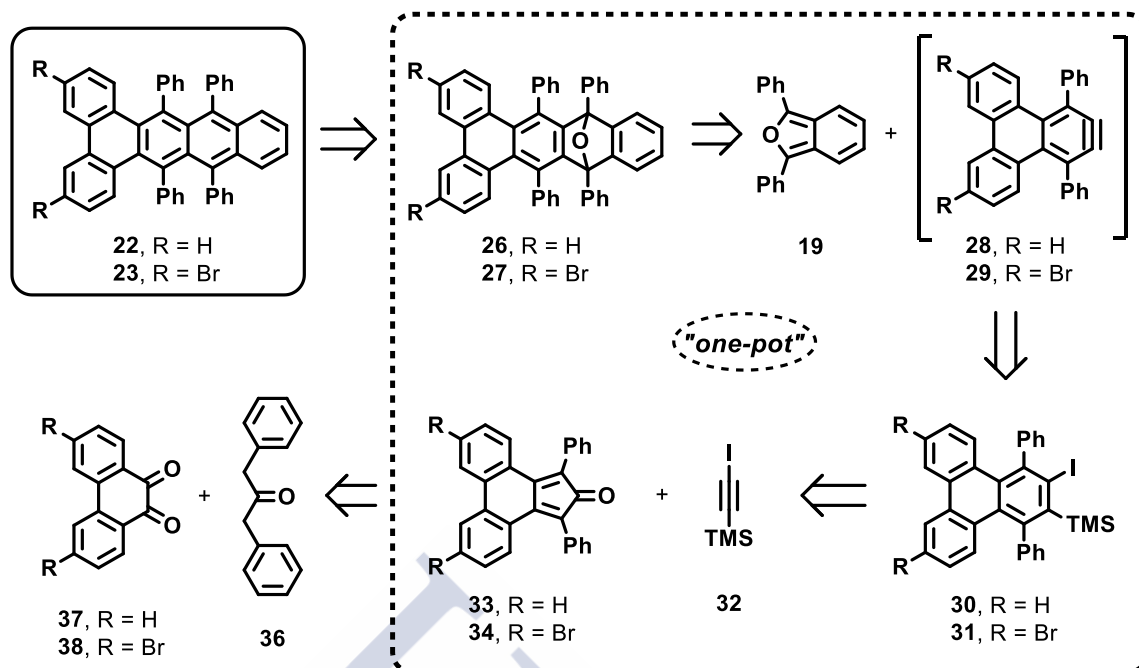


**Figura 19.** Rubreno (**11**) y dibenzorubrenos **22-24**.

En el Esquema 6 se indica la ruta retrosintética planteada inicialmente para la obtención de estos dibenzorubrenos, que implicaría cuatro pasos, aunque dos de ellos se desarrollarían en el mismo matraz de reacción (*one-pot*). Los derivados **22** y **23** se obtendrían por reducción de los epóxidos **26** y **27**. Estos epóxidos se obtendrían por cicloadición [4+2] entre el furano **19** y los arinos **28** y **29**, intermediarios generados *in situ* a partir de los precursores de arino **30** y **31**, respectivamente. Estos precursores también se obtendrían mediante una cicloadición [4+2], en este caso entre el alquino **32** y las ciclopentadienonas **33** y **34**. Estas dienonas se obtendrían por condensación de Knoevenagel<sup>65</sup> entre la difenilacetona **36** y las dienonas **37** y **38**.

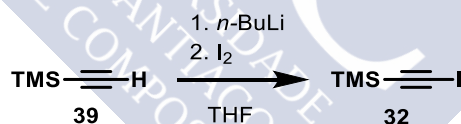
<sup>65</sup> Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 972.





Esquema 6. Ruta retrosintética para la obtención de los dibenzoderivados del rubreno **22** y **23**.

A continuación, se detallan los pasos de síntesis llevados a cabo. El primer paso consistió en la obtención del alquino **32** con un 50% de rendimiento a partir del trimetilsililacetileno (**39**) por reacción con *n*-BuLi, seguida de la adición de yodo molecular (Esquema 7).<sup>66</sup>

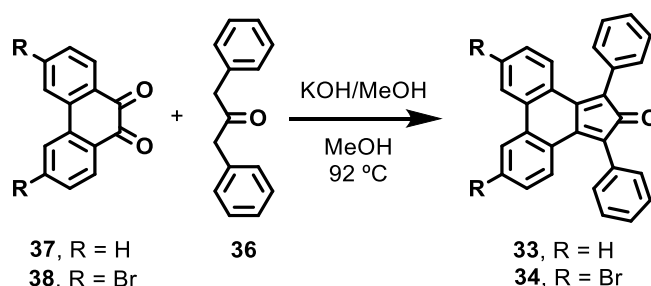


Esquema 7. Síntesis del alquino **32**.

Por otro lado, la condensación de Knoevenagel<sup>65</sup> entre las fenantroquinonas **37** y **38** y la difenilacetona **36** dio lugar a las ciclopentadienonas **33** y **34** con un rendimiento del 90% y 85%, respectivamente (Esquema 8).

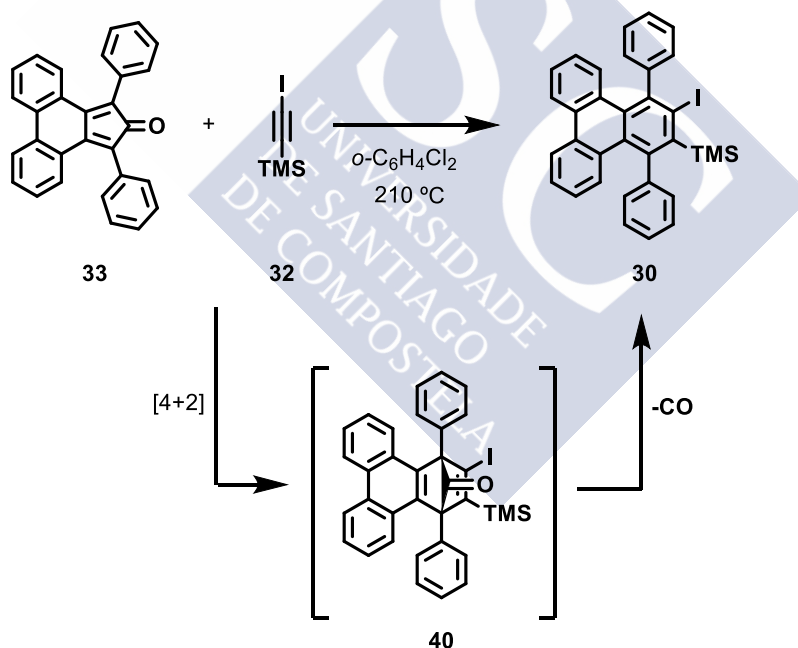
<sup>66</sup>Jahnke, E.; Weiss, J.; Neuhaus, S.; Hoheisel, T. N.; Frauenrath, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 388.

<sup>65</sup>Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 972.



**Esquema 8.** Condensación de Knoevenagel para la obtención de las dienonas **33** y **34**.

Una vez sintetizadas las ciclopentadienonas **33** y **34**, se procedió a la síntesis de los dibenzorubrenos. En primer lugar se realizó la cicloadición de Diels-Alder entre el alquino **32** y la dienona **33** en *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> a 210 °C durante 16h, obteniéndose el (3-yodo-1,4-difeniltrifenilen-2-il)trimetilsilano (**30**) con un 70% de rendimiento (Esquema 9).<sup>63</sup> Previsiblemente, la cicloadición [4+2] da lugar al aducto **40** que evoluciona en las condiciones de reacción mediante la extrusión de una molécula de CO, recuperándose así la aromaticidad del anillo central.

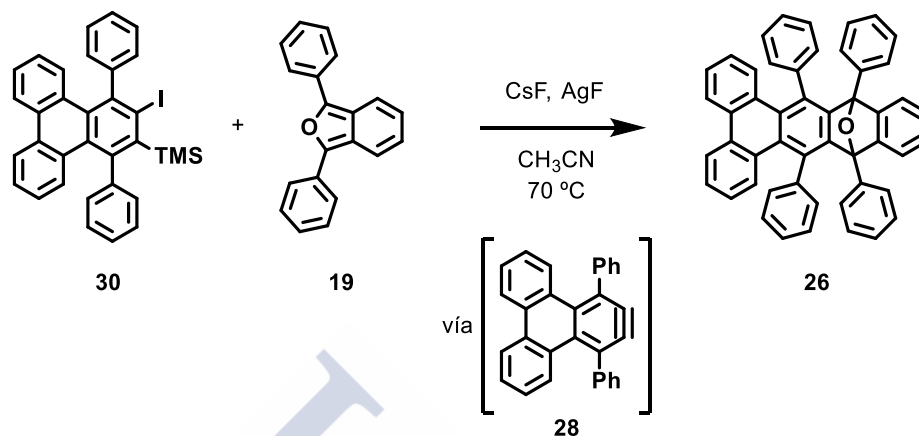


**Esquema 9.** Obtención del precursor de arino **30**.

El arino **28** se generó a partir del precursor **30** en presencia de CsF y AgF como fuente de fluoruro. Se favorece así la eliminación del yoduro debido a la precipitación de AgI, desplazándose el equilibrio de la reacción. En presencia del isobenzofurano comercial **19**, el arino **28** reaccionó *in situ* mediante una cicloadición [4+2], aislándose el aducto

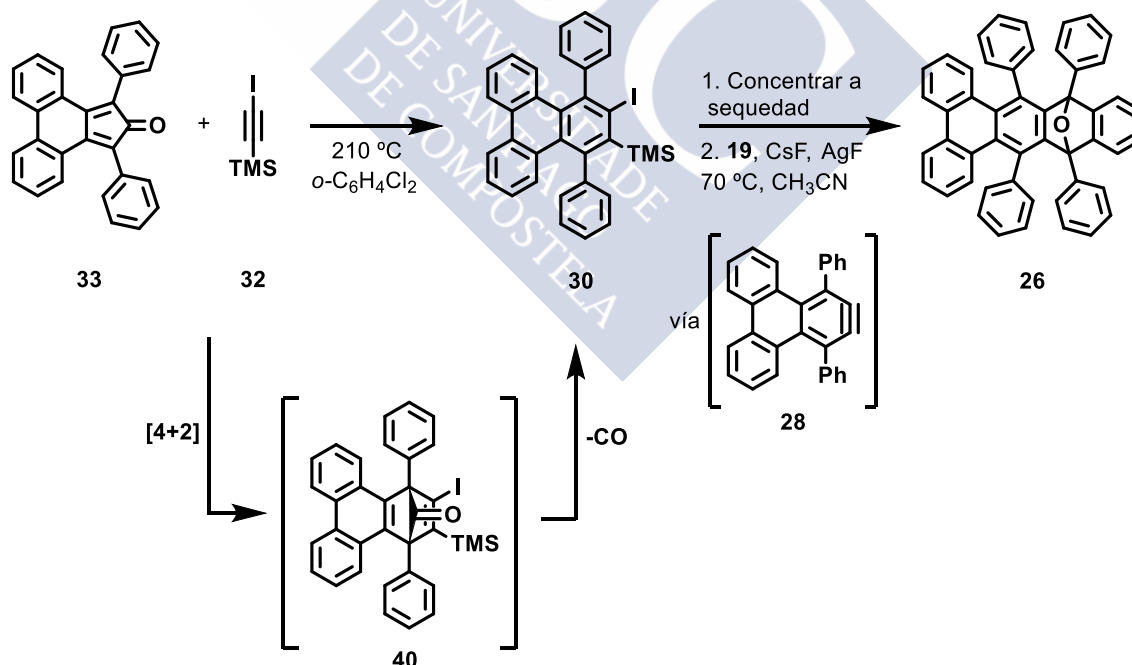
<sup>63</sup> Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

**26** con un 43% de rendimiento (Esquema 10). Cabe destacar que el compuesto **26** se degradó ligeramente en SiO<sub>2</sub>, por lo que su purificación se realizó extremando precauciones mediante una cromatografía en columna relativamente corta y rápida.



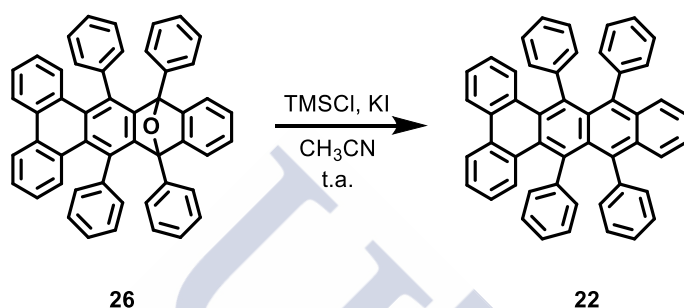
**Esquema 10.** Generación del arino **28** y cicloadición [4+2] para obtener **26**.

A continuación, se ensayó la secuencia de reacciones descritas anteriormente mediante un procedimiento *one pot* a partir de **33** y **32**, y la posterior adición de **19**, obteniéndose el aducto **26** con un 41% de rendimiento global (Esquema 11).



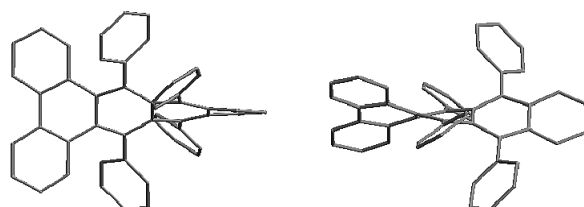
**Esquema 11.** Procedimiento *one pot* para la obtención de **26**.

El producto **26** fue reducido siguiendo un procedimiento descrito por Pascal y colaboradores para moléculas análogas,<sup>67</sup> obteniéndose el dibenzorubreno **22** con un 40% de rendimiento (Esquema 12). Posiblemente el mecanismo de esta reacción se inicia con la generación *in situ* de TMSI,<sup>68</sup> generado por reacción entre el TMSCl y KI, seguido por la coordinación del TMSI al oxígeno del compuesto **26**, favoreciendo su eliminación promovida por el ioduro con la consiguiente aromatización y obtención de **22**.



**Esquema 12.** Reducción del epóxido **26** para la obtención de **22**.

El dibenzorubreno **22** es una molécula quiral, adoptando una conformación helicoidal debido a la torsión del núcleo aromático del tetraceno, causada por la congestión estérica de los sustituyentes fenilo (Figura 20).



**Figura 20.** Modelos moleculares de **22** (Chem 3D, geometría optimizada MM2).

Es interesante comentar los efectos de la temperatura sobre los espectros de RMN de la molécula **22**. En los espectros de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **22** a 25 °C se observó que las señales correspondientes a los fenilos (desplazamientos de 6.6 a 7.2 ppm) aparecían anchas y poco definidas, lo que impedía su correcta caracterización. Probablemente esto sea debido a la dificultad en la rotación de los sustituyentes fenilo producida por la congestión estérica de la molécula. Para intentar mejorar la

<sup>67</sup> Qiao, X.; Douglas M. H.; Pascal Jr., R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1531.

<sup>68</sup> a) Yong Jung, K.; Koreeda, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5667. b) Smith, J. G.; Welankiwar, S. S.; Shantz, B. S.; Lai, E. H.; Chu, N. G. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1817. c) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhotra, R. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1247.

resolución de las señales aromáticas se realizaron experimentos de  $^1\text{H}$ -RMN a distintas temperaturas (Figura 21a para altas temperaturas y Figura 21b para bajas temperaturas). Como se puede observar en la Figura 21a, las altas temperaturas no permiten resolver el espectro y las señales anchas a 7.15 y 6.8 ppm no se llegan a definir completamente. Sin embargo, en la Figura 21b, el espectro a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mostró 16 señales aromáticas (para ver integración ver parte experimental y anexo), lo que cabría esperar para la molécula **22**, que cuenta con un plano de simetría perpendicular al núcleo aromático y que contiene al eje  $\text{C}_2$  en la dirección longitudinal del tetraceno. Posiblemente, a esta temperatura se ralentiza la rotación de los enlaces sigma que unen los fenilos al núcleo aromático, fijando así una conformación de menor energía similar a la mostrada en la figura 20.

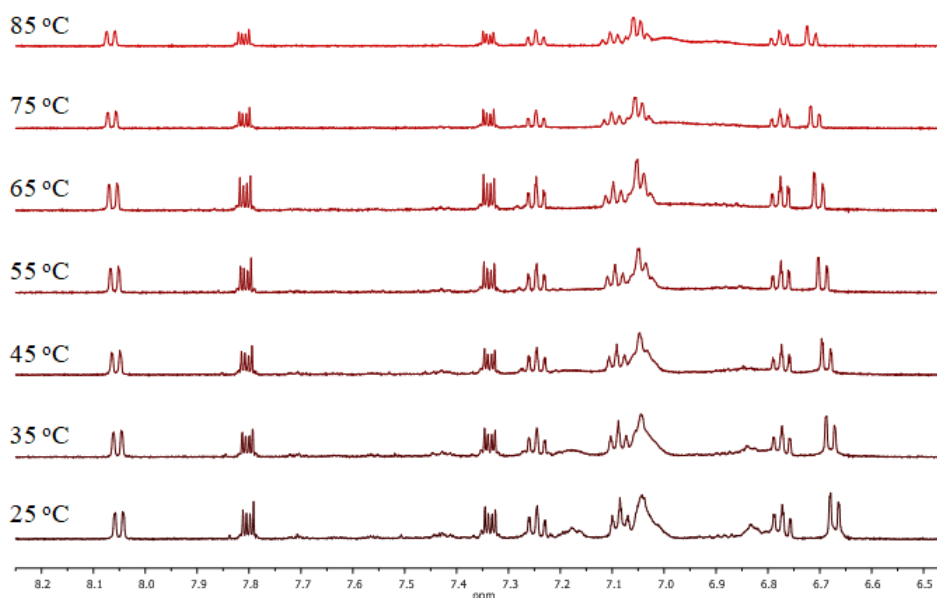


Figura 21a. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **22** entre 25 y  $85\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ .

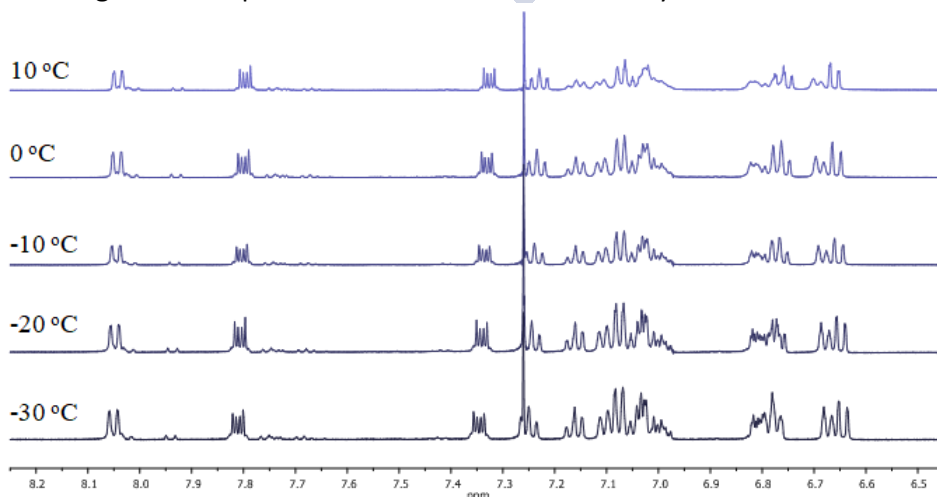
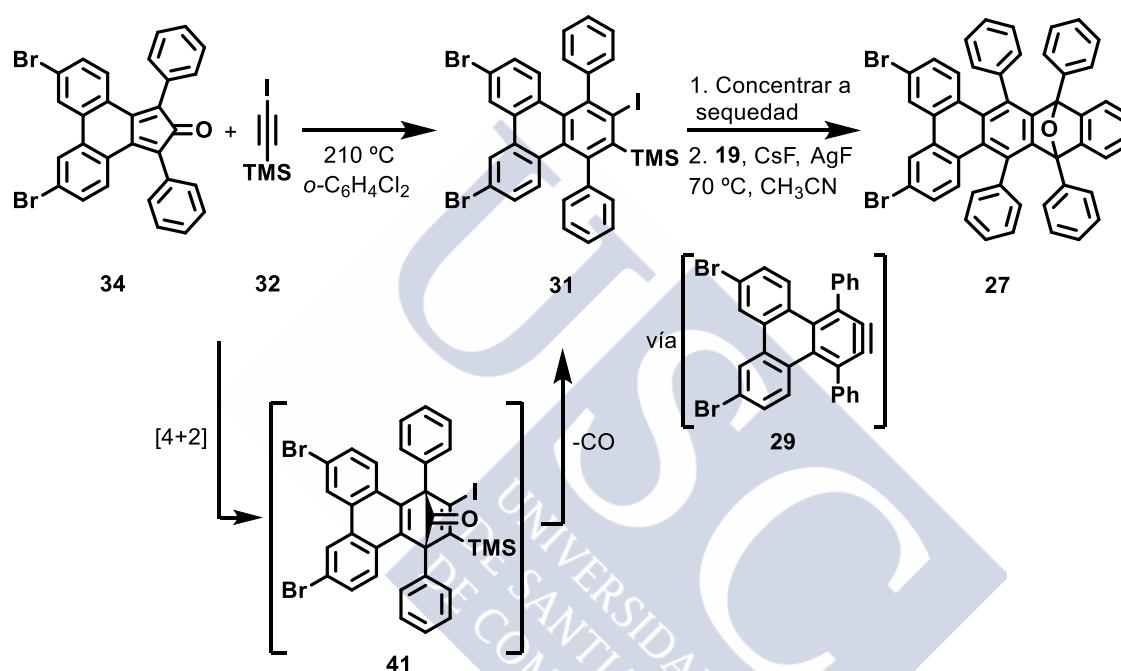


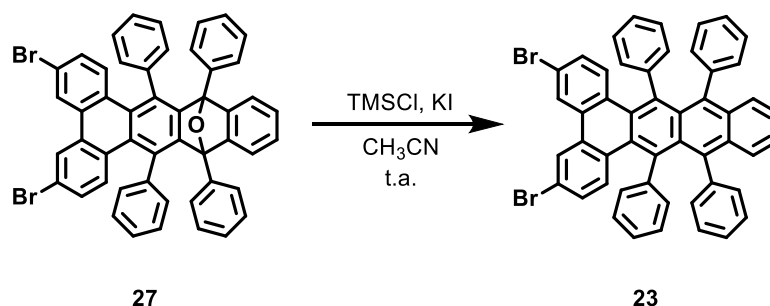
Figura 21b. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **22** entre  $-30$  y  $10\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

A continuación, se llevó a cabo la síntesis del dibenzorubreno dibromado **23** siguiendo un procedimiento similar. Así, la ciclopentadienona **34** se hizo reaccionar con el alquino **32**, obteniéndose el compuesto dibromado **31** como producto de la cicloadición [4+2] seguida de la extrusión de CO del intermedio **41**. En presencia de CsF y AgF, el compuesto **31** generó el arino **29**, que reaccionó con el isobenzofurano **19**, obteniéndose, mediante un procedimiento *one pot*, el aducto dibromado **27** con un 51% de rendimiento global (Esquema 13).



Esquema 13. Procedimiento *one pot* para la obtención de **27**.

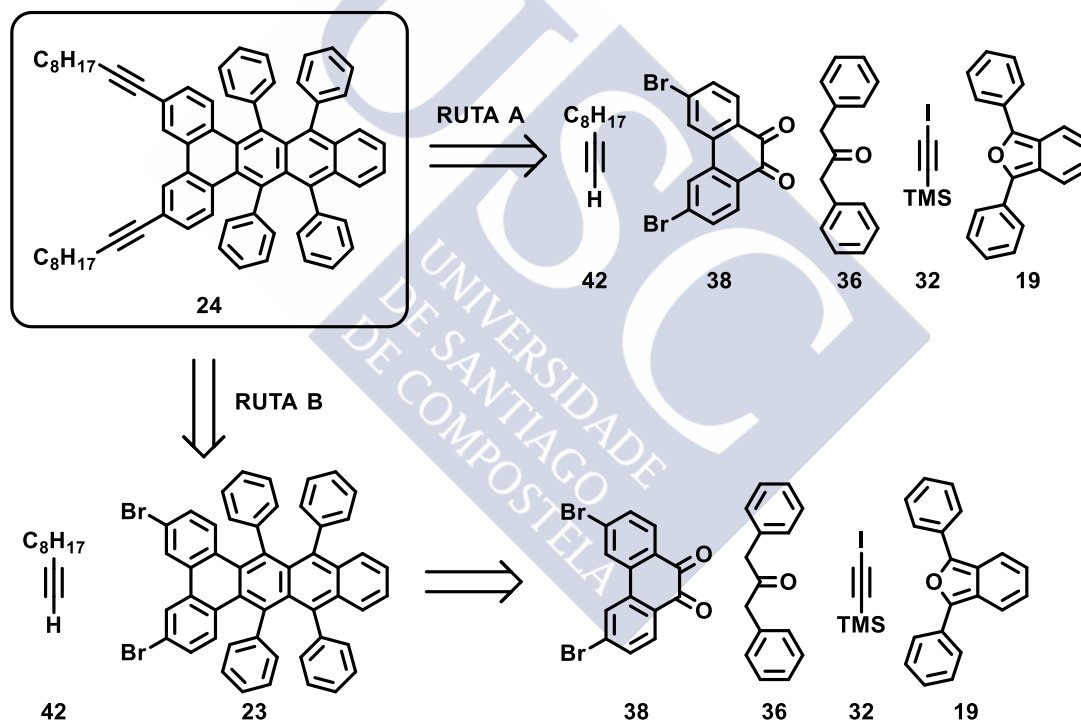
El producto **27** se redujo por reacción con TMSCl en presencia de KI, obteniéndose **23** con un 53% de rendimiento (Esquema 14).<sup>67</sup>



Esquema 14. Reducción de **27** para la obtención de **23**.

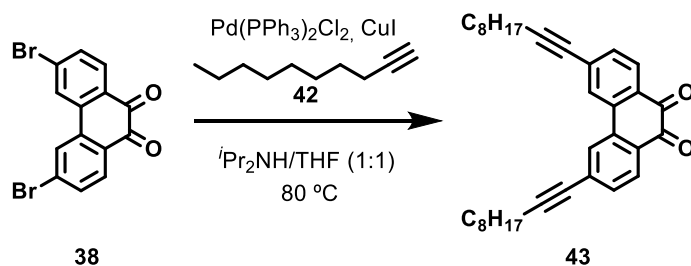
<sup>67</sup> Qiao, X.; Douglas M. H.; Pascal Jr., R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1531.

Por último, se decidió preparar el dibenzorubreno **24**, sustituido con cadenas alquilalquílicas, que previsiblemente aumentarían la solubilidad de estos derivados. Para ello se plantearon dos posibles rutas retrosintéticas que se resumen en el Esquema 15. La **ruta A** consistiría en cinco pasos, de los que cuatro serían análogos a la retrosíntesis planteada para **22** y **23** (ver Esquema 6 de la página 35) es decir, una reducción, dos cicloadiciones Diels-Alder consecutivas y una condensación de Knoevenagel. El quinto paso consistiría en un doble acoplamiento de Sonogashira entre la diona **38** y el alquino **42**. Por otro lado, el paso clave de la **ruta B** consistiría en un doble acoplamiento de Sonogashira entre el alquino **42** y el dibenzorubreno dibromado **23**, preparado como se indicó anteriormente, en cuatro pasos a partir de la diona dibromada **38** (ver Esquema 6 de la página 35).



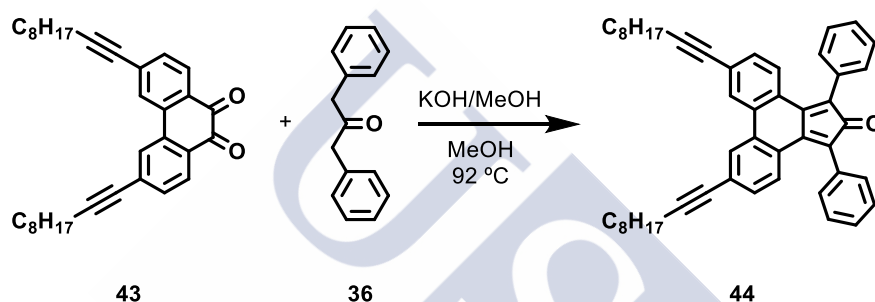
Esquema 15. Posibles rutas retrosintéticas para obtener el dibenzorubreno **24**.

Primeramente, se estudió la **ruta A**. Para ello, se preparó la dienona **44** en dos etapas. La primera consistió en un acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira catalizado por paladio entre la diona **38** y el 1-decino (**42**), obteniéndose la 3,6-di(dec-1-in-1-il)fenantreno-9,10-diona (**43**) con un 55% de rendimiento (Esquema 16).



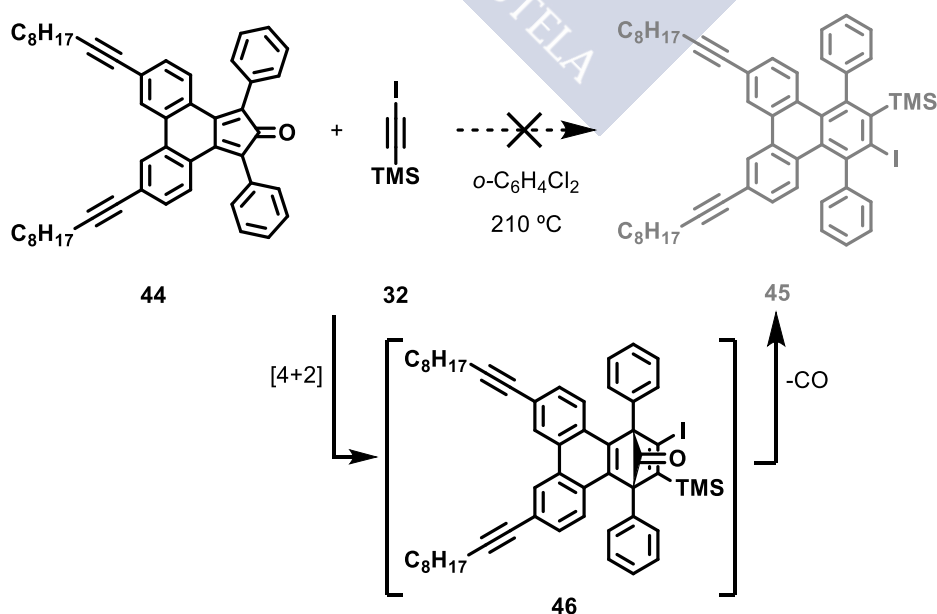
**Esquema 16.** Reacción de acoplamiento tipo Sonogashira para la obtención de **43**.

La segunda etapa consistió en una condensación de Knoevenagel en condiciones básicas entre la diona **43** y la difenilcetona **36**, obteniéndose la dienona **44** con un rendimiento del 62% (Esquema 17).



**Esquema 17.** Reacción de condensación para la obtención de **44**.

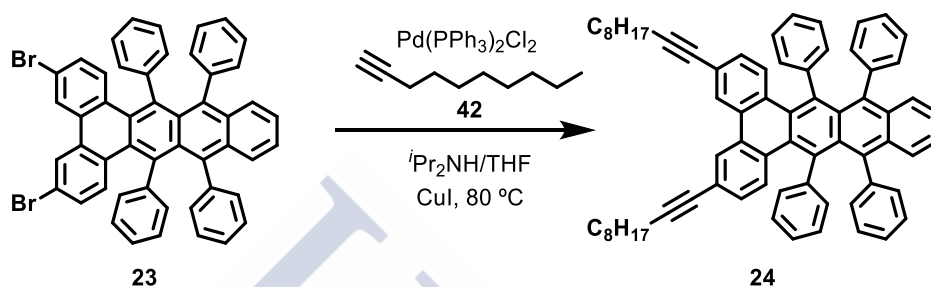
Una vez obtenida la dienona **44**, se intentó la obtención del precursor de arino **45** mediante reacción [4+2] de **44** con el alquino **32**, seguida de una extrusión de CO del intermedio **46**. Sin embargo, no se obtuvo el producto **45** (Esquema 18), detectándose únicamente productos de degradación.



**Esquema 18.** Ensayo de reacción de Diels-Alder para la obtención de **45**.



Nos planteamos como alternativa para la obtención del dibenzorubreno **24** la **ruta B** descrita en el Esquema 15, en la que las cadenas alquilalquílicas se introducirían mediante un acoplamiento sobre el dibenzorubreno dibromado **23**, preparado con anterioridad. Efectivamente esta ruta sí condujo a la obtención del compuesto **24**, que se obtuvo con un 70% de rendimiento mediante una reacción de doble acoplamiento de tipo Sonogashira entre **23** y el alquino **42** (Esquema 19).

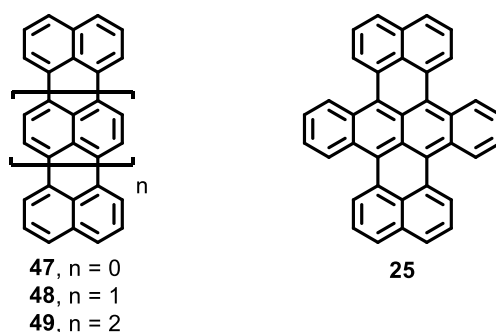


**Esquema 19.** Obtención de **24** mediante una doble reacción de Sonogashira.

Esta reacción demuestra el potencial del compuesto **23**, ya que permite la obtención de dibenzorubrenos con diferente funcionalización y, posiblemente, con diferentes propiedades electrónicas.

### 3.2. Síntesis de un dibenzoterrileno

Los oligo(*peri*-naftalenos), también conocidos como rilenos según la nomenclatura de Erich Clar,<sup>69</sup> constituyen una familia de HPAs constituida por compuestos con unidades de naftaleno fusionadas en sus posiciones *peri*. La fórmula general de los rilenos se muestra en la Figura 22, siendo los miembros principales de esta familia el perileno (**47**,  $n = 0$ ), el terrileno (**48**,  $n = 1$ ) y el cuaterrileno (**49**,  $n = 2$ ).



**Figura 22.** Estructura de los rilenos: perileno (**47**), terrileno (**48**), cuaterrileno (**49**) y dibenzoterrileno (**25**).

<sup>69</sup> Clar, E. *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 52.

El perileno (**47**) y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a su accesibilidad sintética y a sus interesantes propiedades fotoelectrónicas. El estudio de homólogos superiores, como el terrileno (**48**) y cuaterrileno (**49**), sigue siendo un reto debido a las complicaciones derivadas de su baja solubilidad. El terrileno (**48**) tiene interesantes propiedades fotoelectrónicas,<sup>70</sup> como una alta fotoestabilidad,<sup>71</sup> semiconductividad,<sup>72</sup> y alto rendimiento cuántico de fluorescencia,<sup>73</sup> que lo hacen un candidato prometedor para ciertas aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de dispositivos como los OLEDs y los OFETs.<sup>73</sup>

Una molécula derivada del terrileno (**49**), también con propiedades optoelectrónicas muy interesantes, es el dibenzoterrileno **25** (Figura 22). De hecho, se ha descrito que la fotoestabilidad de **25** es superior a la del terrileno (**49**).<sup>74</sup> Una interesante y reciente aplicación del dibenzoterrileno **25** es su uso como nanomicrofono,<sup>75</sup> en donde una única molécula puede actuar como detector nanométrico de la tensión acústica a través del cambio de intensidad de su fluorescencia. La ventaja del empleo de moléculas individuales como sensores acústicos es la alta sensibilidad que se puede conseguir, lo que podría ser útil en técnicas como la sismografía o la ecografía.

Con el objetivo de acceder a otra familia de semiconductores orgánicos menos estudiada y poder compararla con el rubreno (**11**) y los dibenzorubrenos preparados anteriormente (**22**, **23** y **24**), se decidió sintetizar el dibenzoterrileno **25**. Este compuesto había sido sintetizado por Clar en el 1955 en dos pasos con un 10% de rendimiento global.<sup>76</sup> Sin embargo, este procedimiento describía la síntesis de **25** mediante procedimientos poco recomendables, como el uso de Li metal y benceno caliente. Por lo tanto, decidimos optimizar este procedimiento, obteniéndose el dibenzoterrileno **25** con un 32% de rendimiento global y evitando el empleo de Li metal y benceno. Concretamente, la reacción en THF entre la tetracenoquinona **50** y

---

<sup>70</sup> a) Kummer, S.; Kulzer, F.; Kettner, R.; Basch, Th.; Tietz, C.; Glowatz, C.; Kryschi, C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7673. b) Avlasevich, Y.; Kohl, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1053.

<sup>71</sup> Kulzer, F.; Koberling, F.; Christ, T.; Mews, A.; Basche, T. *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 23.

<sup>72</sup> Stallings, P.; Gomes, H. L.; Murgia, M.; Müllen, K. *Org. Electron.* **2002**, *3*, 43.

<sup>73</sup> Deperasinska, I.; Kozankiewicz, B.; Buktchantaev, I.; Sepiol, J. J. *Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 810.

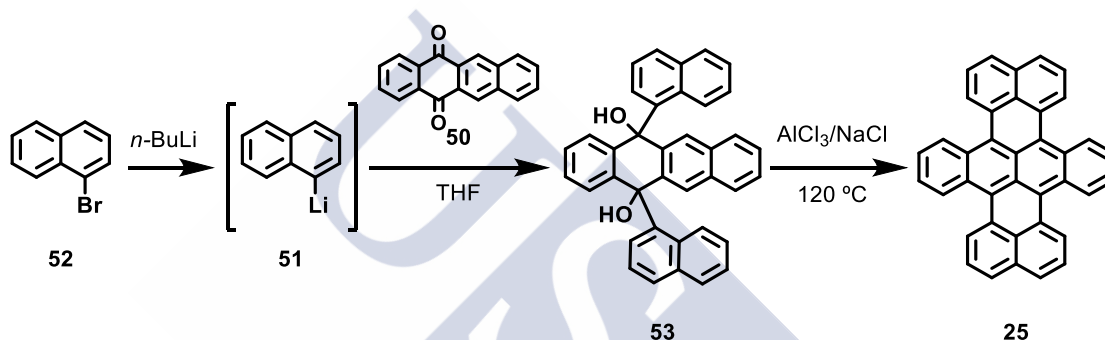
<sup>74</sup> a) Deperasinska, I.; Karpiuk, E.; Banasiewicz, M.; Kozankiewicz, B. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 93.

b) Tian, Y.; Navarro, P.; Kozankiewicz, B.; Orrit, M. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 3510.

<sup>75</sup> Tian, Y.; Navarro, P.; Orrit, M. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 135505.

<sup>76</sup> Clar, E.; Willicks, W. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1205.

dos equivalentes de naftilitio **51** (proveniente del tratamiento del bromonaftaleno **52** con *n*-BuLi) seguida de una purificación mediante sucesivos lavados con tolueno, dio lugar a la formación del diol **53** con un 65% de rendimiento (Esquema 20). Para el segundo paso, se siguió el procedimiento descrito por Clar según el cual el diol **53** se calentó a 120 °C en una mezcla de sales fundidas (AlCl<sub>3</sub> y NaCl). Sin embargo, se modificó ligeramente el proceso de purificación del compuesto **25**. Así, la mezcla de reacción se vertió sobre una disolución de HCl al 10%, se calentó, y el precipitado se lavó sucesivamente con H<sub>2</sub>O, una disolución de NH<sub>3</sub> al 15% y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniéndose el dibenzoterrileno **25** con un 50% de rendimiento.



Esquema 20. Síntesis del dibenzoterrileno **25**.

En la Figura 23 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **25**, que no había sido descrito hasta el momento. Se observan las cinco señales con la multiplicidad que cabría esperar para este compuesto, con dos planos de simetría perpendiculares al núcleo del tetraceno y rilenos.

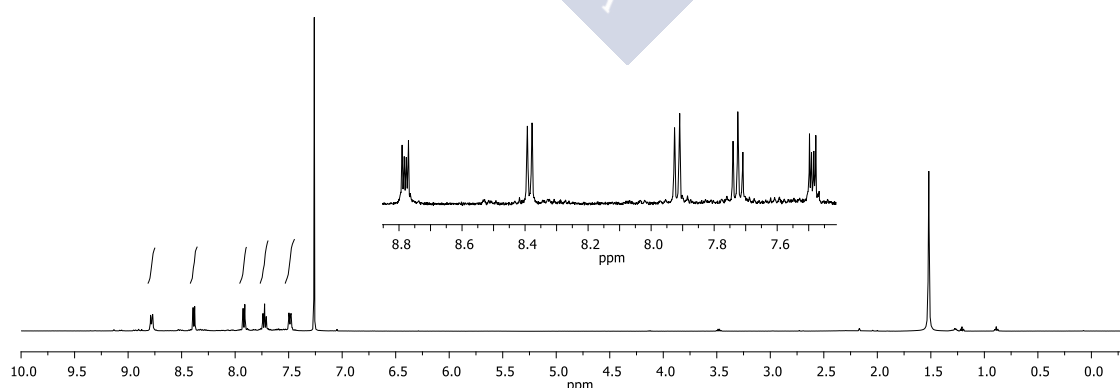


Figura 23. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del dibenzoterrileno **25**.

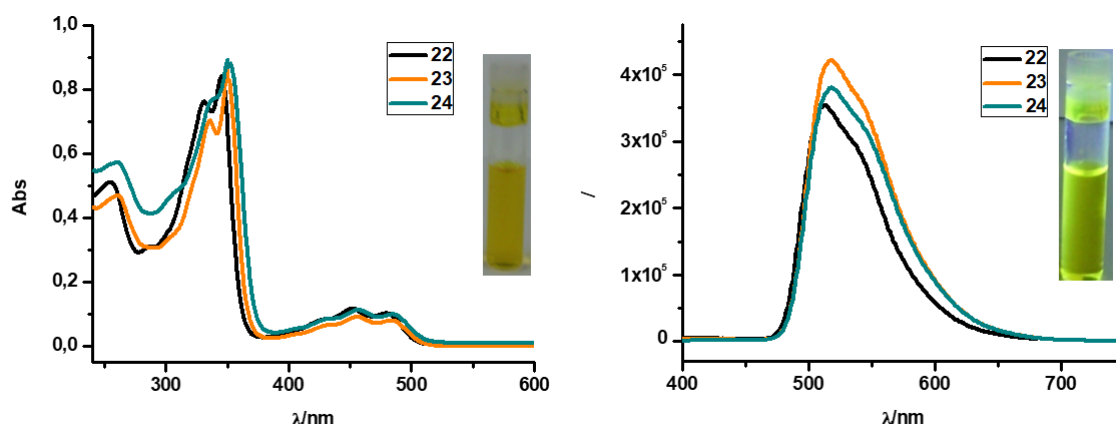
### 3.3. Propiedades optoelectrónicas de los dibenzorubrenos y el dibenzoterrileno preparados.

Como se comentó anteriormente, los acenos y los rilenos son objeto de un gran número de estudios debido a sus interesantes propiedades fotoelectrónicas y a su posible uso como semiconductores orgánicos en diferentes dispositivos. Los principales parámetros empleados para la evaluación preliminar de HPAs como candidatos a moléculas semiconductoras son las energías de los orbitales frontera ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ), la diferencia energética entre dichos orbitales (*band gap* o  $E_{\text{gap}}$ ), la estabilidad cinética en condiciones ambientales ( $\text{O}_2$  y luz), el empaquetamiento en estado sólido y la movilidad de carga. En este sentido, el estudio de los espectros de absorción y de los voltamogramas cíclicos de los HPAs permite estimar los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO y su *band gap*. En este apartado se describe la caracterización de los dibenzorubrenos y el dibenzoterrileno preparados mediante el registro de los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia, y voltametría cíclica.

Los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24** presentaron un color amarillo intenso en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vial de la Figura 24a). Los espectros de absorción presentan seis bandas, tres de las cuales entre 400 y 500 nm, que son características de tetracenos y derivados.<sup>77</sup> Los máximos de las bandas de menor energía para **22**, **23** y **24** son 481, 486 y 497 nm, respectivamente (Figura 24a). Además, los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24** presentaron una fluorescencia amarilla en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vial de la Figura 24b), con espectros de emisión con máximos a 510, 515 y 516 nm para  $\lambda_{\text{exc}} = 345, 351$  y  $354$  nm, respectivamente (Figura 24b). Al comparar los datos espectroscópicos de los tres dibenzorubrenos, se comprobó que la incorporación de átomos de bromo o cadenas alquilalquílicas no provoca cambios apreciables en las propiedades electrónicas.

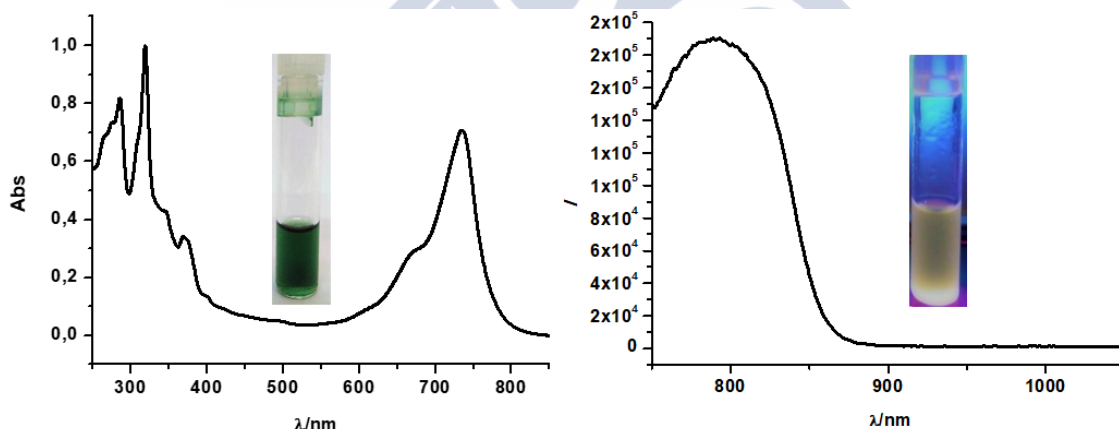
---

<sup>77</sup> a) Okamoto, T.; Suzuki, T.; Tanaka, H.; Hashizume, D.; Matsuo, Y. *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 105. b) Odom, S.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.



**Figura 24.** Espectros de: a) absorción de **22**, **23** y **24** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; b) emisión de **22**, **23** y **24** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Por el contrario, el dibenzoterrileno **25** presentó un color verde intenso en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vial de la Figura 25a), con un espectro de absorción con 4 bandas principales, en donde destaca el máximo de la banda de menor energía a 735 nm (Figura 25a). Además, el compuesto **25** presentó una fluorescencia anaranjada en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vial de la Figura 25b), con un espectro de emisión con un máximo a 793 nm para  $\lambda_{\text{exc}} = 735$  nm (Figura 25b).

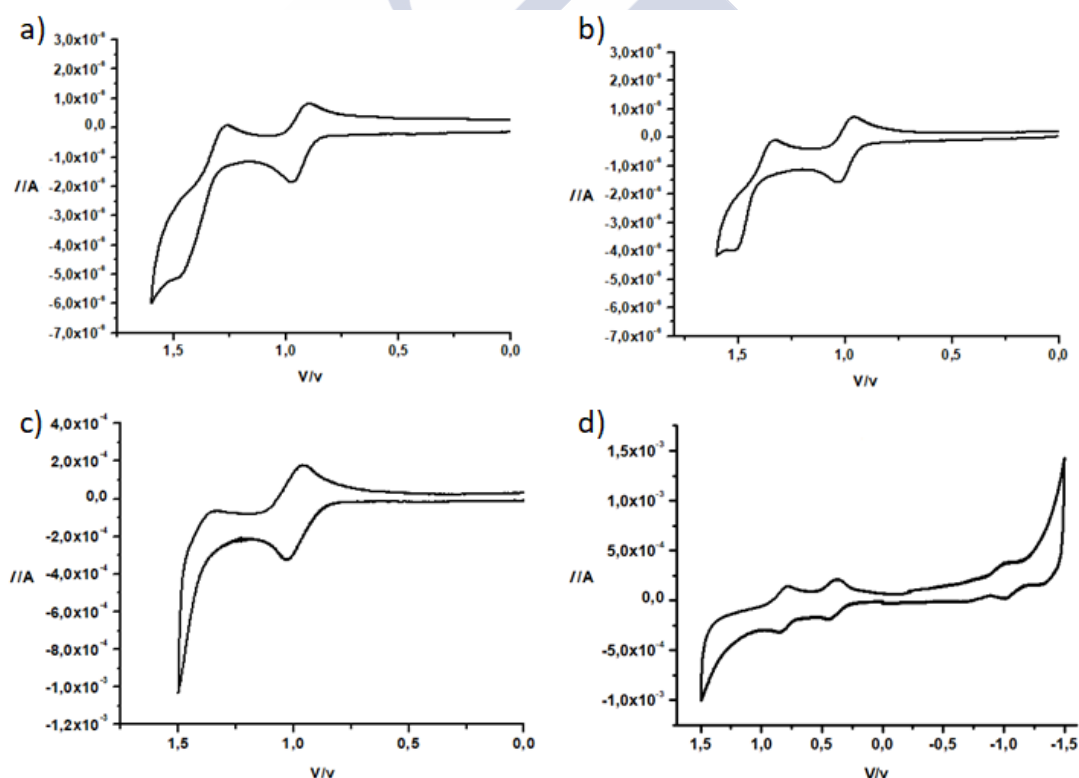


**Figura 25.** Espectros de: a) absorción de **25** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; b) emisión de **25** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Teniendo en cuenta que la banda UV-Vis de menor energía se corresponde con la excitación monoeléctronica HOMO-LUMO, se puede estimar la energía del *gap* óptico ( $E_{\text{gap ópt}}$ ) mediante la ecuación que relaciona la energía con la frecuencia a través de la constante de Planck. Se calcularon dichas energías para los cuatro compuestos sintetizados, obteniéndose valores de 2.46, 2.44 y 2.43 eV para los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24** respectivamente, y 1.60 eV para el dibenzoterrileno **25** (Tabla 1, página 50). Se puede concluir que los tres dibenzorubrenos **22**, **23** y **24**, y, especialmente, el

dibenzoterrileno **25**, poseen valores de *band gap* que se encuentran dentro del rango de los semiconductores orgánicos.

Se estudiaron también las propiedades electroquímicas de los compuestos preparados mediante voltametría cíclica en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, AgCl/Ag como electrodo de referencia e hilo de Pt como electrodo contador. En la Figura 26 se muestran los voltamogramas de las cuatro moléculas. En el caso de los dibenzorubrenos **22** y **23** podemos observar dos procesos de oxidación reversibles: a 935 y 1363 mV para **22** y a 993 y 1420 mV para **23** (Figura 26a y 26b, respectivamente). El dibenzorubreno **24** sólo experimentó un proceso de oxidación reversible a 985 mV (Figura 26c). En el caso del dibenzoterrileno **25** se observaron dos procesos de oxidación reversibles a 400 y 875 mV y un proceso de reducción reversible a -1015 mV (Figura 26d).



**Figura 26.** Voltamogramas cíclicos (vs Ag/Ag<sup>+</sup>) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito de a) dibenzorubreno **22**, b) dibenzorubreno **23**, c) dibenzorubreno **24** y d) dibenzoterrileno **25**.

A partir de los datos espectroscópicos y electroquímicos obtenidos de los cuatro HPAs, fue posible calcular los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO, como se muestra en la Tabla 1. Las energías de los niveles HOMO se calcularon a partir de los

primeros potenciales de oxidación, asumiendo que el nivel de energía del ferroceno/ferrocenio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) a vacío es -4.8 eV.<sup>78</sup> Este valor energético se obtiene a partir del valor calculado -4.6 eV para el potencial de electrodo estándar ( $E^0$ ) usando un electrodo normal de hidrógeno (NHE) en el nivel de vacío cero<sup>79</sup> y un valor de 0.2 V para el potencial de ferroceno frente al NHE.<sup>80</sup> Se calcularon experimentalmente los valores de HOMO para los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24**, resultando ser -5.29, -5.35, -5.33 eV respectivamente. Debido a que los dibenzorubrenos no mostraron procesos de reducción en la ventana de disolvente empleada, los valores de LUMO se calcularon por diferencia entre la  $E_{\text{LUMO}}$  y la  $E_{\text{gap ópt}}$ , resultando ser -2.83, -2.91 y -2.90 eV para **22**, **23** y **24**, respectivamente. Cabe destacar que no se producen cambios significativos en las energías de los diferentes dibenzorubrenos. Las energías del HOMO y LUMO para **23** y **24** son ligeramente más negativas que para **25**. Se puede concluir que los sustituyentes bromo y las cadenas alquilalquílicas estabilizan ligeramente las energías de los orbitales HOMO y LUMO de los dibenzorubrenos.

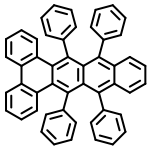
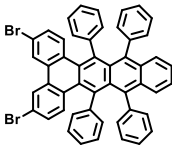
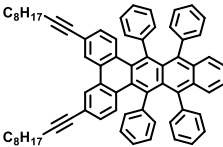
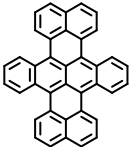
También se calculó experimentalmente el valor de la energía del HOMO para el dibenzoterrileno **25**, resultando ser de -5.20 eV. Además, se calculó experimentalmente el valor del LUMO para este compuesto, resultando ser de -3.40 eV. Por diferencia entre los valores experimentales del HOMO y LUMO, se calculó el *gap* electroquímico de **25**, cuyo valor resultó ser de 1.8 eV. Este valor tan bajo de *gap*, sumado a la alta estabilidad de la molécula sugieren que el dibenzoterrileno **25** es un candidato muy interesante para su empleo en dispositivos electrónicos.

<sup>78</sup> García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; de Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643.

<sup>79</sup> Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461.

<sup>80</sup> Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, **1980**.

**Tabla 1.** Datos espectroscópicos y electroquímicos de los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24** y el dibenzoterrileno **25**.

				
HPA	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
$\lambda_{\text{máxabs}}^{[a]}$ (nm)	481	486	497	735
$\lambda_{\text{onsetabs}}^{[b]}$ (nm)	504	509	511	775
$\lambda_{\text{máxem}}^{[c]}$ (nm)	510	515	516	793
$E_{\text{gap.ópt.}}^{[d]}$ (eV)	2.46	2.44	2.43	1.60
$E_{\text{gap.elect.}}^{[e]}$ (eV)	-	-	-	1.80
$E_{\text{ox}}^{[f]}$ (mV)	935	993	985	400
$E_{\text{red}}^{[g]}$ (mV)	-	-	-	-1015
$E_{\text{HOMO}}^{[h]}$ (eV)	-5.29	-5.35	-5.33	-5.20
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2.83 <sup>[i]</sup>	-2.91 <sup>[i]</sup>	-2.90 <sup>[i]</sup>	-3.40

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir de  $\lambda_{\text{onset abs}}$ . [e] Calculado en base a los datos electroquímicos cuando la molécula exhibe procesos de oxidación y reducción. [f] Energía de los procesos de oxidación reversibles. [g] Energía de los procesos de reducción reversibles. [h] Energía calculada a partir de  $E_{\text{ox}}$  (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) de acuerdo con la ecuación  $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}})$  eV. [i] Energía calculada por diferencia entre  $E_{\text{gap ópt}}$  y  $E_{\text{HOMO}}$ .



## 4. Conclusiones del capítulo I

En este capítulo se han descrito la preparación de dos grupos de estructuras poliaromáticas con potencial como semiconductores orgánicos. Por un lado, se han sintetizado tres nuevos derivados de rubreno congestionados estéricamente, los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24**. La obtención del dibenzorubreno dibromado **23**, permitió acceder a dibenzorubrenos funcionalizados solubles como **24**, a través de reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd. La incorporación de cadenas alquilalquílicas sobre el núcleo del dibenzorubreno aumentó notablemente la solubilidad de este tipo de estructuras. Por otro lado, se ha optimizado la ruta sintética descrita hace más de 60 años para la obtención del dibenzoterrileno **25**, un HPA poco estudiado hasta el momento.

Se han estudiado las propiedades optoelectrónicas de los sistemas policíclicos sintetizados. En el caso de los dibenzorubrenos **22**, **23** y **24**, se ha demostrado que la funcionalización del núcleo aromático no provoca cambios significativos en sus propiedades. De manera general, se han identificado los cuatro HPAs preparados en este capítulo como semiconductores orgánicos, con valores de *band gap* por debajo de los 2.5 eV. Cabe destacar el valor de *gap* del dibenzoterrileno **25** en torno a 1.6-1.8 eV, que, unido a su estabilidad en disolución, lo convierte en una molécula especialmente interesante.





## **CAPÍTULO II**

### **HPAs como nanografenos**



## CAPÍTULO II: HPAs como nanografenos

### 1. Antecedentes

El grafeno es una monocapa de grafito formada por un conjunto de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  dispuestos en una estructura de hexágonos fusionados en dos dimensiones (Figura 27).<sup>81</sup> En los últimos años este material ha despertado un enorme interés debido a un conjunto de propiedades superlativas: elasticidad, dureza, transparencia y conductividad térmica y eléctrica, entre otras.<sup>82</sup> Prueba del gran impacto que ha provocado este material, es la concesión del Premio Nobel de Física en 2010 a sus descubridores Novoselov y Geim.<sup>81a</sup> En su trabajo original del año 2004, se describe la obtención del grafeno mediante exfoliación micromecánica del grafito empleando cinta adhesiva. Desde entonces se han desarrollado distintos métodos para producir grafeno, como la grafitización a vacío de carburo de silicio,<sup>83</sup> la reducción de óxido de grafito,<sup>84</sup> la apertura de nanotubos de carbono,<sup>85</sup> la sonicación de grafito en un disolvente adecuado<sup>86</sup> o los métodos de deposición química de vapor (CVD).<sup>87</sup>

<sup>81</sup> a) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666. b) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, 438, 197. c) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, 446, 60. d) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3582. e) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, 56, 1178.

<sup>82</sup> a) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321, 385. b) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, 457, 706.

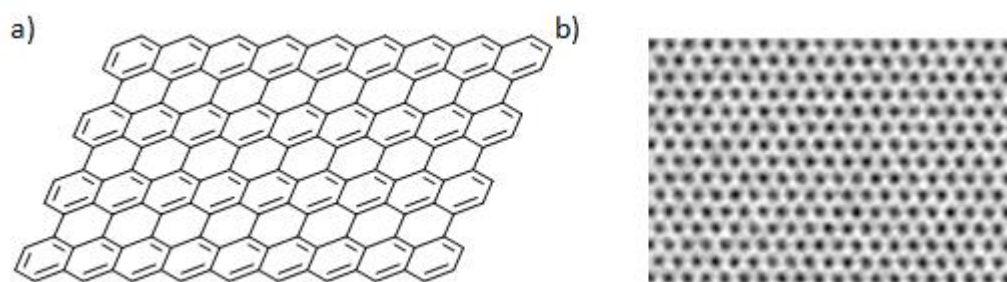
<sup>83</sup> Berger, C.; Shong, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. *Science* **2006**, 312, 1191.

<sup>84</sup> a) Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, 448, 457. b) Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856.

<sup>85</sup> Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. *Nature* **2009**, 458, 872.

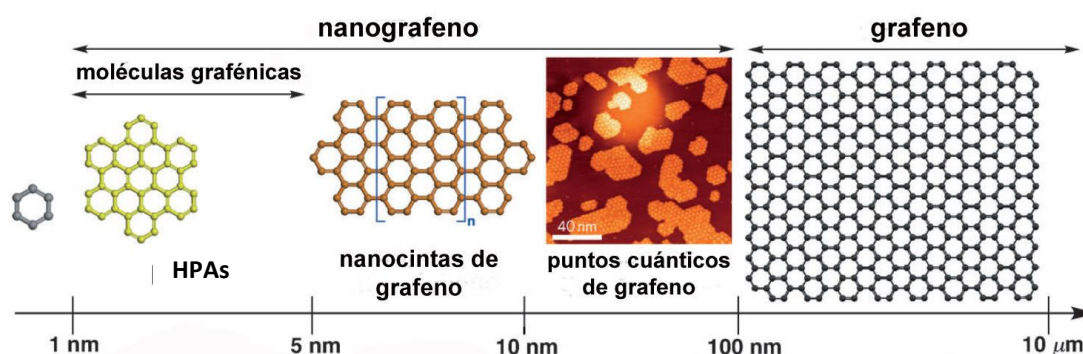
<sup>86</sup> Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. *Science* **2008**, 319, 1229.

<sup>87</sup> Chen, X.; Zhang, L.; Chen, S. *Synth. Met.* **2015**, 210, 95.



**Figura 27.** a) Estructura molecular del grafeno. b) Imagen de una lámina de grafeno obtenida mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).<sup>81e</sup>

La mayoría de los métodos de preparación de grafeno descritos hasta el momento consisten en aproximaciones *top-down* (o descendentes), como la exfoliación del grafito citada anteriormente, que no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno a escala molecular, algo que resulta crucial para poder modular las propiedades del mismo. Por ello, en los últimos años, los químicos sintéticos se han esforzado en desarrollar aproximaciones *bottom-up* (o ascendentes), fusionando anillos bencénicos, lo que permite controlar el tamaño y la forma de este material, obteniendo grafenos de tamaño nanométrico, denominados *nanografenos*. Müllen y colaboradores han propuesto una clasificación de los diferentes grafenos en función del tamaño (Figura 28).<sup>88</sup> Según estos autores, *nanografeno* haría referencia a fragmentos de grafeno con un tamaño comprendido entre 1-100 nm. Dentro de este grupo se encuentran las *moléculas grafénicas* con un tamaño entre 1-5 nm; donde se encontrarían la mayor parte de los HPAs conocidos. Cuando la red hexagonal de carbonos  $sp^2$  excede los 100 nm, estos autores proponen emplear el término *grafeno* propiamente dicho.

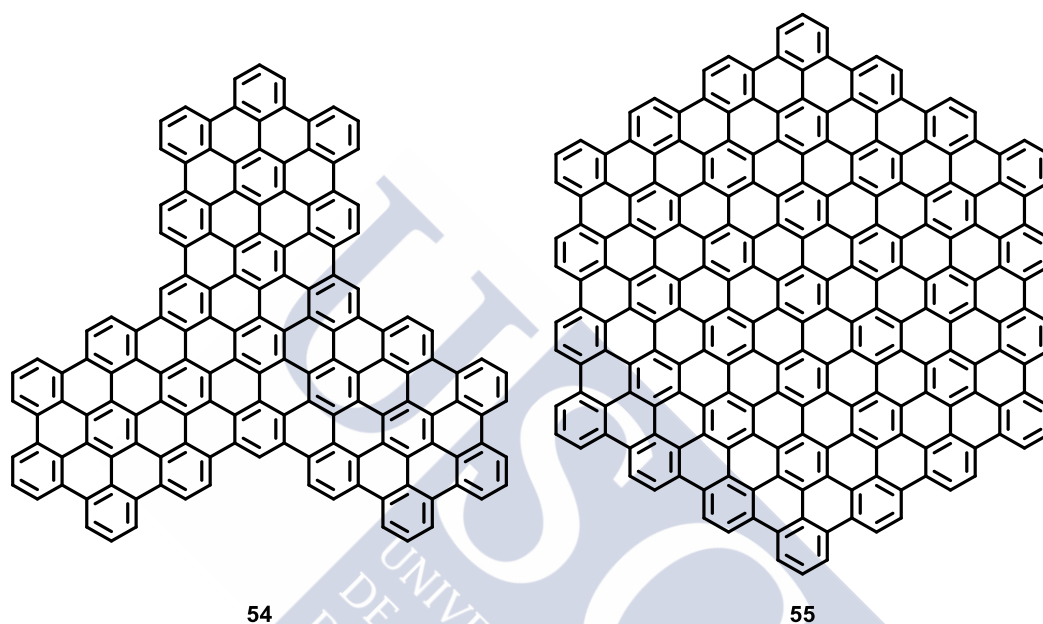


**Figura 28.** Clasificación propuesta de derivados de grafeno en función del tamaño.<sup>88</sup>

<sup>81e</sup> Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1178.

<sup>88</sup> Chen, L.; Hernández, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

El grupo de Müllen ha trabajado ampliamente en la síntesis de estos nanografenos, obteniendo resultados excelentes como la preparación de los nanografenos **54** o **55** (Figura 29). Este último, formado por 91 anillos bencénicos *peri*-fusionados y 222 átomos de carbono, es el HPA más grande sintetizado en disolución que se ha descrito hasta la fecha. Estos dos nanografenos fueron obtenidos mediante ciclodeshidrogenación de los precursores polifenílicos correspondientes.<sup>89</sup>

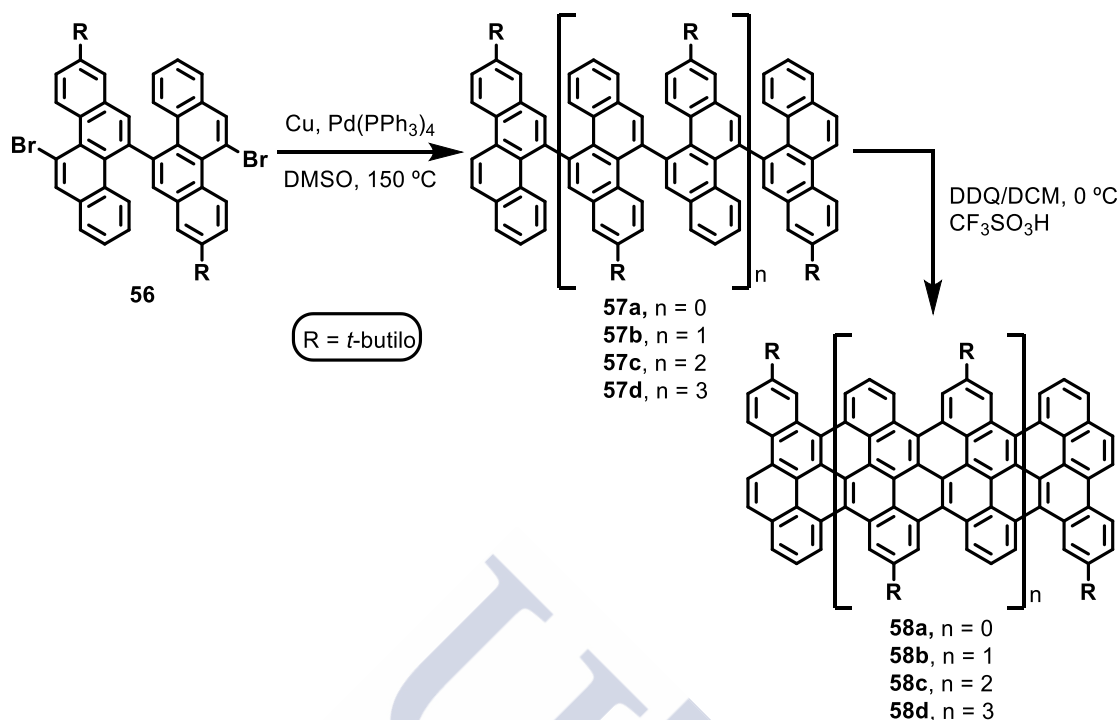


**Figura 29.** Ejemplos de nanografenos *peri*-fusionados sintetizados por el grupo de Müllen.

El grupo de Müllen también ha descrito la preparación de nanocintas de grafeno (en adelante abreviadas como GNRs, *graphene nanoribbons*) mediante una aproximación *bottom-up* en disolución.<sup>90</sup> En el esquema 21 se muestra un ejemplo para la obtención de GNRs con regiones tipo ensenada (*cove*). La síntesis implica un acoplamiento tipo Ullmann del monómero dibromado **56**, seguido de una políciclodeshidrogenación de los oligómeros **57a-d**, que da lugar a las correspondientes GNRs **58a-d**.

<sup>89</sup> a) Wu, J.; Tomovic, Z.; Kastler, M.; Pretsch, R.; Negri, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794. b) Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526. c) Wu, J.; Tomovic, Z.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179. d) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424. e) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J.; Keegstra, M. A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1604.

<sup>90</sup> Liu, J.; Li, B.; Tan, Y.; Giannakopoulos, A.; Sánchez-Sánchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097.



**Esquema 21.** Obtención de nanocintas de grafeno **58a-d** en disolución.<sup>90</sup>

Una alternativa interesante para la construcción de GNRs consiste en el crecimiento de las nanocintas a partir de HPAs en el interior de nanotubos de carbono (CNTs). En el año 2012, el grupo de Shinohara obtuvo de esta forma GNRs a partir de coroneno (**59**) y dicoronileno (**60**). Una vez encapsuladas estas moléculas dentro de los CNTs, se indujo su polimerización mediante calentamiento (Figura 30).<sup>91</sup>



**Figura 30.** Obtención de GNRs dentro de CNTs.<sup>91</sup>

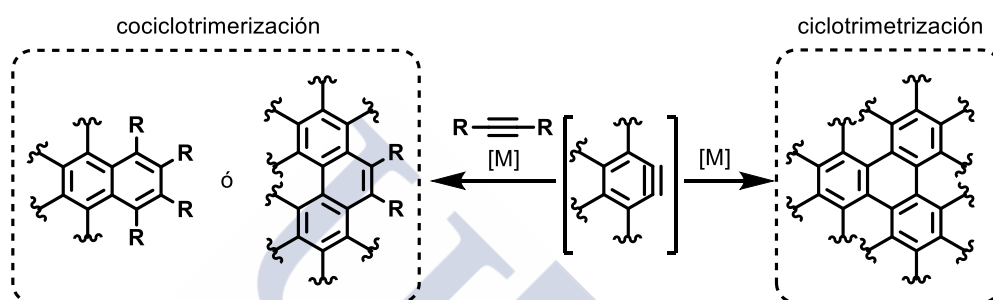
<sup>90</sup> Liu, J.; Li, B.; Tan, Y.; Giannakopoulos, A.; Sánchez-Sánchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097.

<sup>91</sup> Fujihara, M.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Nishimura, Y.; Camacho, C.; Irle, S.; Iizumi, Y.; Okazaki, T.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 15141.



### 1.1. Obtención de nanografenos mediante cicloadiciones [2+2+2] de arinos

Las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos de metales de transición fueron introducidas por nuestro grupo de investigación en 1998.<sup>92</sup> Estas reacciones de ciclotrimerización de arinos y cociclotrimerización de arinos con alquinos permiten acceder a moléculas grafénicas de forma rápida y sencilla como se muestra de manera general en el Esquema 22.<sup>93, 9, 10</sup>



**Esquema 22.** Cicloadiciones [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos de metales de transición.

En el Esquema 23 se muestran tres ejemplos de nanografenos sintetizados en nuestro grupo mediante estas reacciones de ciclotrimerización. En el año 2000 se describió la ciclotrimerización del fenantrino **61**, para obtener el hexabenzotрифенилено **62**, un HPA compuesto por 10 anillos bencénicos *cata*-fusionados y 42 átomos de carbono.<sup>94</sup> Mediante una metodología similar, en 2012 nuestro grupo preparó el nanografeno **64** mediante la trimerización del arino **63**. El trímero **64** es un HPA con 16 anillos bencénicos *cata*-fusionados y 102 átomos de carbono.<sup>10</sup> En 2014, mediante la trimerización del naftoperilino **2**, nuestro grupo obtuvo el nanografeno **3**, con 22 anillos bencénicos fusionados y 78 átomos de carbono.<sup>93d</sup>

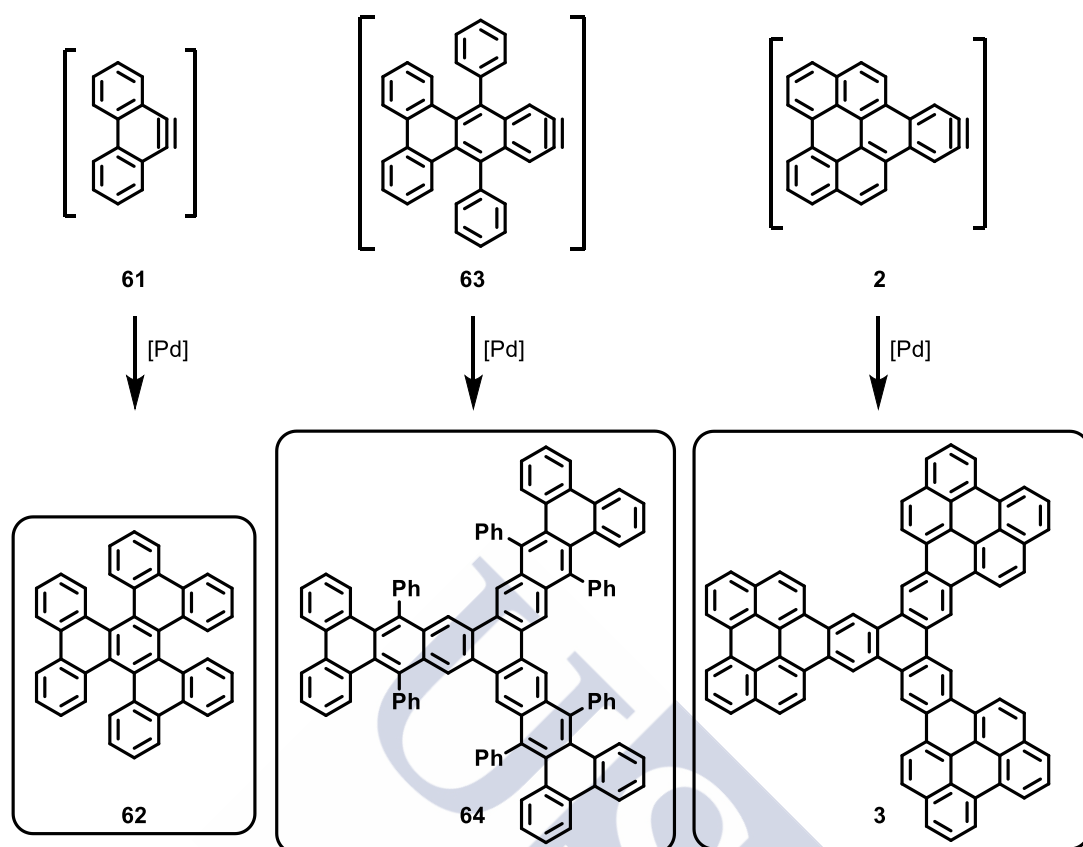
<sup>92</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.

<sup>93</sup> a) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1629. b) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5677. c) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7996. d) Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 173.

<sup>9</sup> Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004.

<sup>94</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1629.



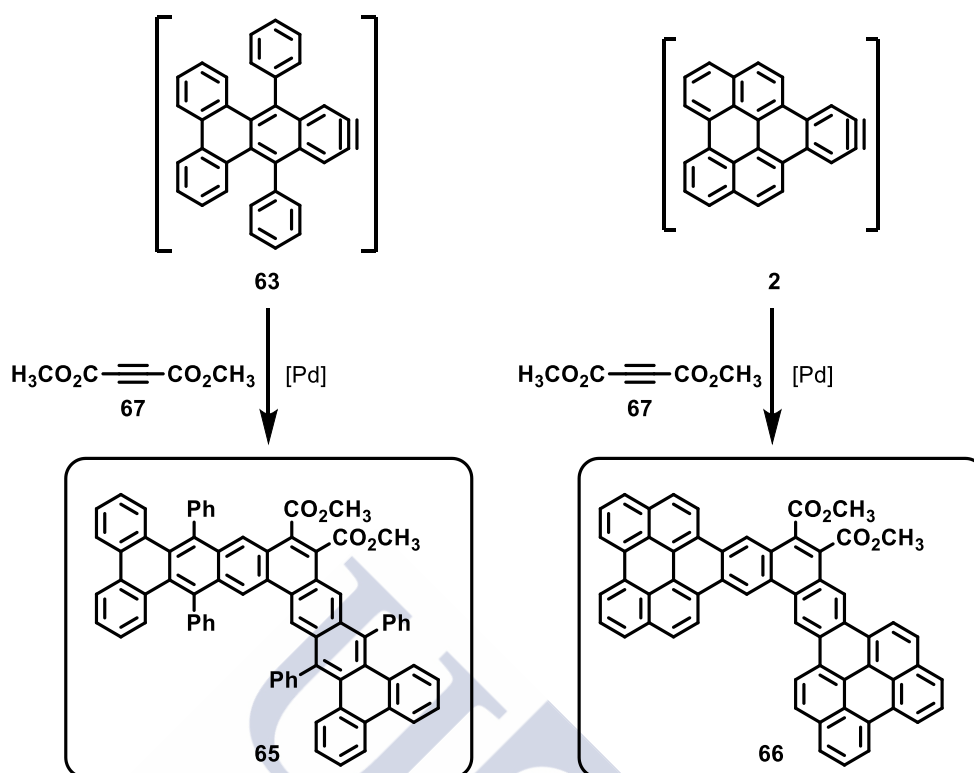
**Esquema 23.** Ejemplos de nanografenos con simetría trigonal obtenidos por ciclotrimerización de arinos.

Además de las reacciones de ciclotrimerización, también han sido ampliamente estudiadas en nuestro grupo las reacciones de cociclotrimerización entre arinos y alquinos,<sup>95, 93b-d</sup> mediante las cuales también es posible obtener moléculas de tamaño nanométrico, denominadas afenos. En el Esquema 24, se muestran como ejemplos los compuestos **65**<sup>93d</sup> y **66**<sup>96</sup>, obtenidos por reacción entre dos unidades de los correspondientes arinos (**63** y **2**, respectivamente) y una molécula de un alquino pobre en electrones, el dimetilacetilendicarboxilato (**67**, DMAD).

<sup>95</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5827.

<sup>93b-d</sup> b) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677. c) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996. d) Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

<sup>96</sup> Collazos, S. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2015**.



**Esquema 24.** Ejemplos de de cociclotrimerización entre arinos y DMAD (**67**).

Como se comentará más adelante, estas reacciones de cicloadición de arinos fueron empleadas durante esta tesis para la obtención de algunas moléculas objetivo.

## 1.2. Grafeno nanoporoso

Dentro de la gran variedad de derivados del grafeno que han sido estudiados en los últimos años, uno de los más relevantes y relacionados con esta tesis es el denominado grafeno nanoporoso. Este tipo de grafeno posee poros de tamaño nanométrico distribuidos de forma uniforme en la red de carbono bidimensional. Además de las propiedades mecánicas que estos poros pueden aportar al grafeno, permiten “abrir un *gap*” en el grafeno, es decir, lo convierten en un material semiconductor. Estas propiedades han fomentado un gran interés en el grafeno nanoporoso, debido a sus potenciales aplicaciones en transistores de efecto campo (FET)<sup>97</sup> y como tamiz molecular.<sup>98</sup> Recientemente, nuestro grupo de investigación, en

<sup>97</sup> a) Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 190. b) Liang, X.; Jung, Y.-S.; Wu, S.; Ismach, A.; Olynick, D. L.; Cabrini, S.; Bokor, J. *Nano Lett.* **2010**, 10, 2454.

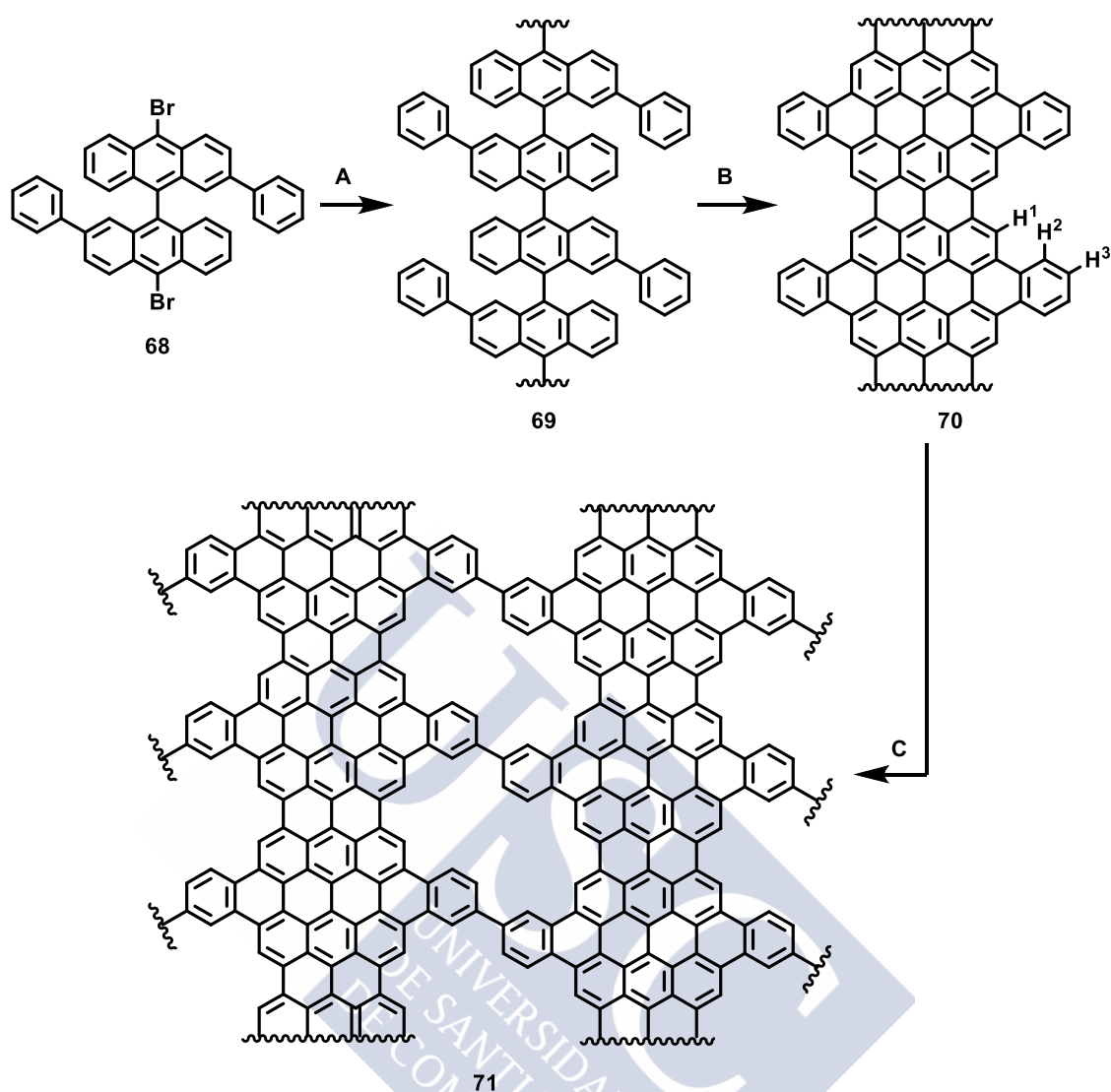
<sup>98</sup> a) Venkatesan, B. M.; Bashir, R. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 615. b) Garaj, S.; Hubbard, W.; Reina, A.; Kong, J.; Branton, D.; Golovchenko, J. A. *Nature* **2010**, 467, 190. c) Sint, K.; Wang, B.; Král, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16448. d) Rollings, R. C.; Kuan, A. T.; Golovchenko, J. A. *Nat. Commun.* **2016**, 7,

colaboración con investigadores del *Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia* (ICN2) y del *Donostia International Physics Center* (DIPC), han diseñado un método para obtener grafeno nanoporoso sobre una superficie de Au, mediante una estrategia *bottom-up* de polimerización en 2D, partiendo del monómero **68** (Esquema 25).<sup>99</sup> En primer lugar, el monómero **68** se sintetizó mediante química en disolución. A continuación, **68** se depositó a t.a. sobre una superficie de Au(111), que se calentó a 200 °C para obtener el polímero **69**, mediante sucesivos acoplamientos de Ullmann (paso **A**). El posterior calentamiento a 400 °C, promovió la formación del GNR **70**, a través de una reacción de ciclodeshidrogenación intramolecular del polímero **69** (paso **B**). El GNR **70** posee en su estructura tres tipos de hidrógenos ( $H^1$ ,  $H^2$  y  $H^3$ ). Por último, mediante un calentamiento a 450 °C se produjo una activación de los enlaces C- $H^3$ , seguido del acoplamiento selectivo de GNRs vecinos, obteniéndose el nanografeno poroso **71** (paso **C**).

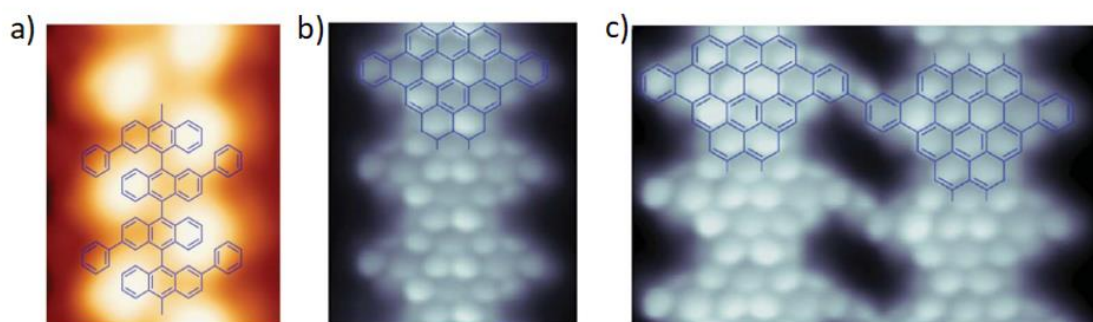


11408. e) Jiang, D. E.; Cooper, V. R.; Dai, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4019. f) Blankenburg, S.; Bieri, M.; Fasel, R.; Müllen, K.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D. *Small* **2010**, *6*, 2266. g) Koenig, S. P.; Wang, L.; Pellegrino, J.; Bunch, J. S. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 728. h) Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3602. i) Surwade, S. P.; Smirnov, S. N.; Vlassiouk, I.; Unocic, R. R.; Veith, G. M.; Dai, S.; Mahurin, S. M. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 459.

<sup>99</sup> Moreno, C.; Vilas-Varela, M.; Kretz, B.; Garcia-Lekue, A.; Costache, M. V.; Paradinas, M.; Panighel, M.; Ceballos, G.; Valenzuela, S. O.; Peña, D.; Mugarza, A. *Science* **2018**, *360*, 199.



En la Figura 31 se muestran imágenes de STM del polímero 69 (Figura 31a), del GNR 70 (Figura 31b) y del grafeno nanoporoso 71 (Figura 31c).



**Figura 31.** Imágenes STM en Au(111) de: a) polímero 69; b) GNR 70; c) grafeno nanoporoso 71.

<sup>99</sup> Moreno, C.; Vilas-Varela, M.; Kretz, B.; Garcia-Lekue, A.; Costache, M. V.; Paradinas, M.; Panighel, M.; Ceballos, G.; Valenzuela, S. O.; Peña, D.; Mugarza, A. *Science* **2018**, 360, 199.

El interés en las propiedades de estos derivados del grafeno que presentan estructuras porosas justificó la preparación, en el marco de este capítulo, de precursores de nanografenos porosos, como se comentará más adelante.



## 2. Objetivos específicos del capítulo II

El objetivo principal de este capítulo es la síntesis de HPAs de gran tamaño, considerados nanografenos. Este capítulo está dividido en cinco secciones.

En la sección 3.1 se comentará la preparación del **hexabenzocoroneno extendido 72**, un nanografeno con 27 anillos bencénicos *peri*-fusionados marcadamente insoluble en los disolventes orgánicos.

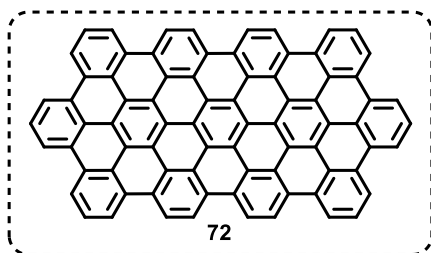
En la sección 3.2 se describirá la síntesis del **dicoronileno 60**, un nanografeno con 15 anillos bencénicos *peri*-fusionados, y se estudiará su reactividad frente a diferentes dienófilos para obtener **los derivados del dicoronileno 73 y 74**.

En la sección 3.3 se analizará la preparación del **nanografeno con simetría trigonal 75**, formado por 34 anillos bencénicos fusionados y que es precursor de una estructura de nanografeno poroso.

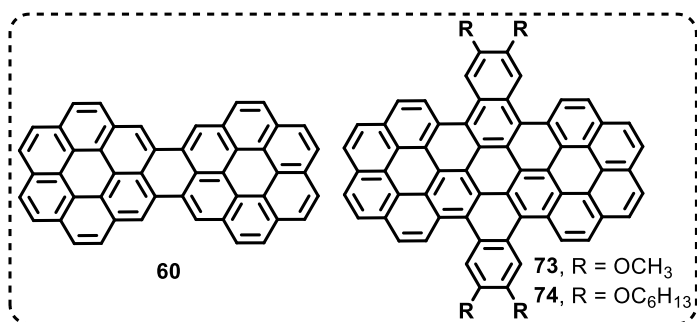
En la sección 3.4 se estudiará la reactividad del grafeno con arinos obtenidos a partir de los **anhídridos ftálicos 76 y 77** para obtener **78 y 79**. Este trabajo se realizó en colaboración con el grupo del grupo del Prof. Maurizio Prato (University of Trieste, Italia y CICbiomaGUNE, San Sebastián).

En la sección 3.5 se comentará la preparación del **nanografeno 80, que contiene una caja molecular** con átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  en su estructura. Este trabajo se realizó en colaboración con el Dr. José Miguel Alonso y el grupo de los Prof. Pelayo Camps y Prof. Santiago Vázquez (Universidad de Barcelona).

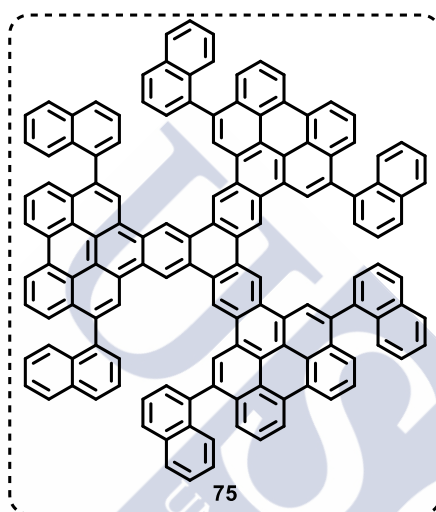
SECCIÓN 3.1



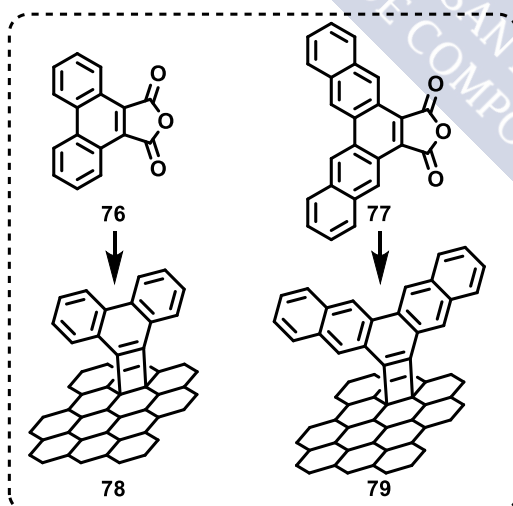
SECCIÓN 3.2



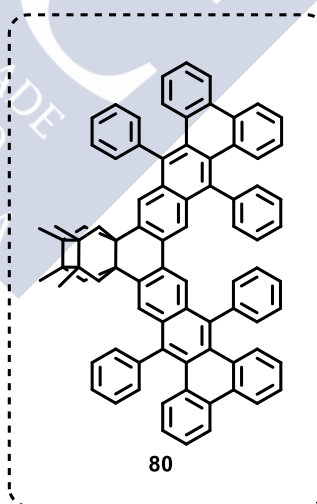
SECCIÓN 3.3



SECCIÓN 3.4



SECCIÓN 3.5



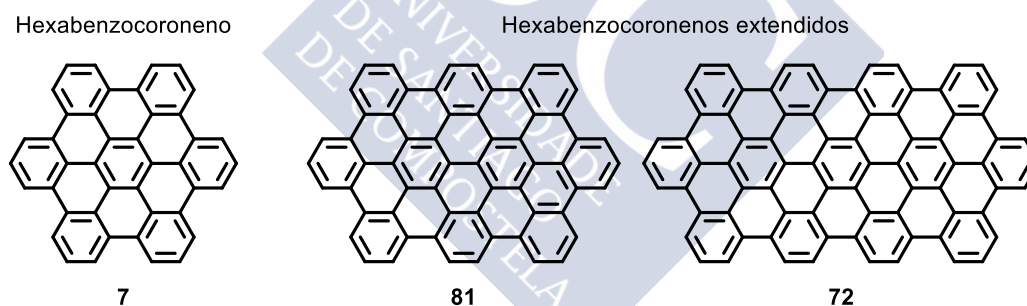


### 3. Discusión de resultados del capítulo II

#### 3.1. Hexabenzocoroneno extendido

El hexabenzocoroneno (**7**, Figura 32) es un HPA formado por 13 anillos bencénicos *peri*-fusionados que fue sintetizado por primera vez por Clar en 1959.<sup>100</sup> Entre los años 1997 y 1998, el grupo de Müllen sintetizó los compuestos **81** y **72** (Figura 32), ambos con cierta similitud estructural con el hexabenzocoroneno (**7**).<sup>101</sup> Estos nanografeno **81** y **72**, que denominaremos hexabenzocoronenos extendidos por su semejanza con el hexabenzocoroneno, son HPAs constituido por 20 y 27 anillos bencénicos *peri*-fusionados y 60 y 78 átomos de carbono, respectivamente.

En el marco de una colaboración con el grupo de la Dra. Christine Joblin (CNRS, Toulouse) nos propusimos sintetizar el nanografeno **72**. El grupo de la Dra. Joblin simula en el laboratorio las condiciones del espacio interestelar, con el objetivo de identificar grandes HPAs y nanografenos en el universo.<sup>102</sup> Además, el aislamiento de este nanografeno nos permitiría comparar sus propiedades con las de otros HPAs obtenidos en el contexto de esta tesis doctoral.



**Figura 32.** Hexabenzocoroneno (**7**) y hexabenzocoronenos extendidos **81** y **72**.

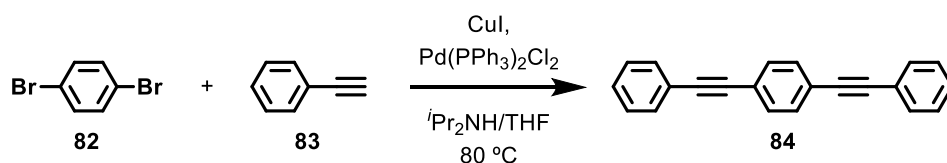
El primer paso para la obtención del hexabenzocoroneno extendido **72** consistió en un doble acoplamiento C-C catalizado por paladio de tipo Sonogashira, entre el

<sup>100</sup> Clar, E.; Ironside, C. T.; Zander, M. J. *Chem. Soc.* **1959**, 142.

<sup>101</sup> a) Iyer, V. S.; Yoshimura, K.; Enkelmann, V.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2696. b) Müller, M.; Iyer, V. S.; Kübel, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 35, 1607.

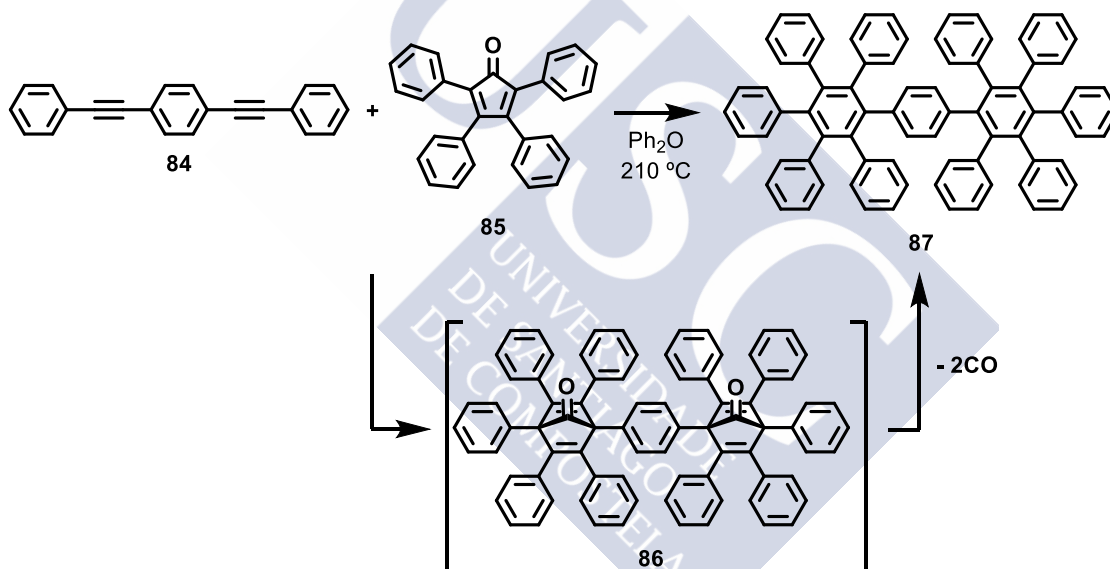
<sup>102</sup> Useli-Bacchitta, F.; Bonnamy, A.; Malloci, G.; Mulas, G.; Toubanc, D.; Joblin, C. *Chem. Phys.* **2010**, 371, 16.

dibromobenceno **82** y el etinilbenceno (**83**), obteniéndose el diino **84** con un 82% de rendimiento (Esquema 26).<sup>103</sup>



Esquema 26. Obtención del diino **84**.

Siguiendo la metodología descrita por Müllen, el compuesto **84** se sometió a una doble reacción de Diels-Alder con la ciclopentadienona **85**, y, tras una doble extrusión quelotrópica de CO del intermedio **86**, se obtuvo el producto **87** con un 42% de rendimiento (Esquema 27).<sup>101b</sup>



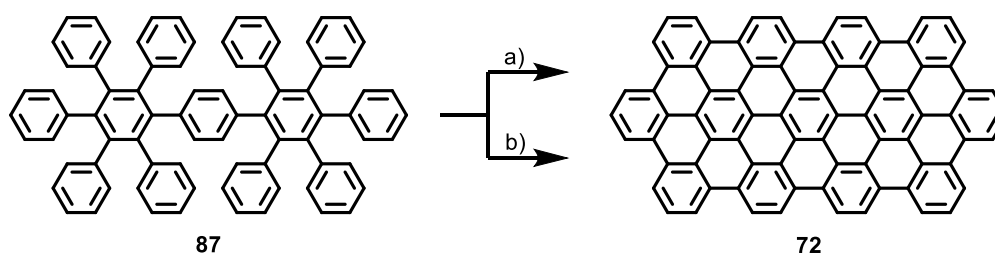
Esquema 27. Doble reacción de Diels-Alder y extrusión de CO para la obtención de **87**.

El último paso consistió en la polyclodeshidrogenación intramolecular del hidrocarburo **87**. Se probaron dos condiciones de reacción diferentes, mostradas en el Esquema 28. En primer lugar, se probaron las condiciones descritas por Müllen y colaboradores, consistentes en la adición de una disolución de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  sobre otra disolución de **87** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniéndose **72** con un 90% de rendimiento (Esquema 28a).<sup>101b</sup> Se probó también un método alternativo, consistente en el empleo

<sup>103</sup> Gallop, C. W. D.; Chen, M. T.; Navarro, O. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3724.

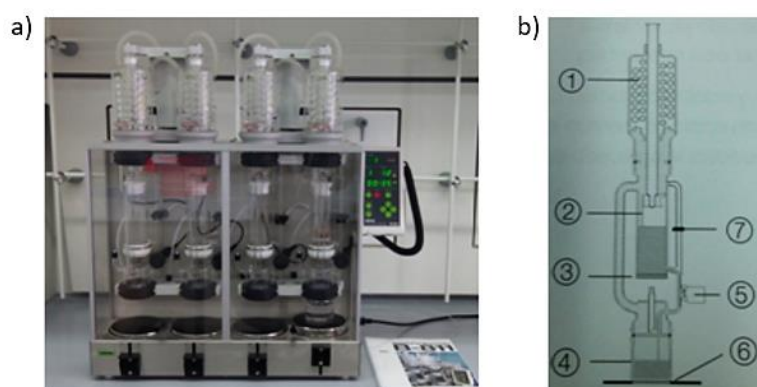
<sup>101b</sup> Müller, M.; Iyer, V. S.; Kübel, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *35*, 1607.

de DDQ y TfOH en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniéndose el nanografeno **72** con un 70% de rendimiento (Esquema 28b).



**Esquema 28.** Condiciones de ciclodeshidrogenación de **87**: a)  $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 22h y b) DDQ/TfOH,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 30 min.

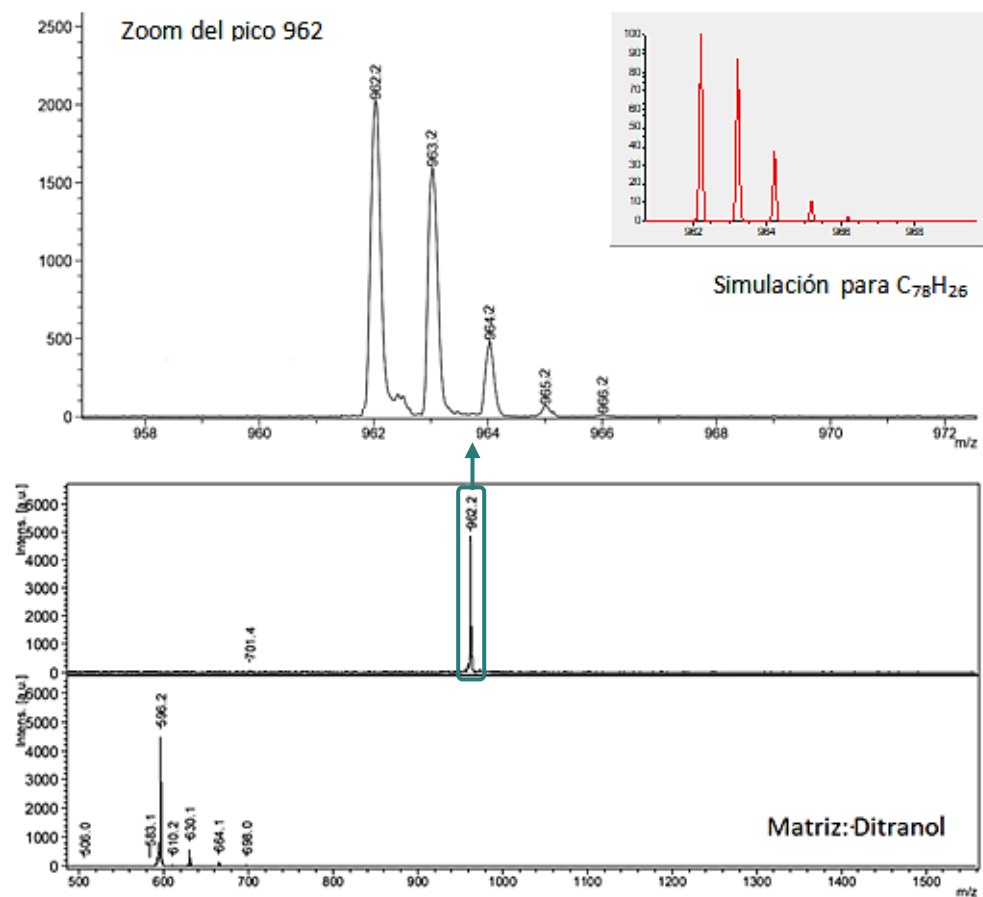
El nanografeno **72** es extremadamente insoluble en disolventes orgánicos convencionales, por lo que decidimos llevar a cabo su purificación mediante lavados del sólido utilizando un Soxhlet automatizado (Figura 33). En este equipo, el sólido a lavar se introduce en el tubo de muestra 2, donde está en contacto con un flujo constante del disolvente empleado en el reflujo, previamente evaporado en la placa calefactora inferior 6 y condensado en el refrigerante 1. Además, el sistema dispone de calefacción en la zona superior 3, lo que permite mantener el disolvente caliente durante la extracción. Cuando el disolvente alcanza el nivel del sensor óptico 7, se abre la válvula 5 que permite recoger la disolución en el recipiente inferior 4, dando comienzo a un nuevo ciclo.



**Figura 33.** a) Extractor Soxhlet automatizado. b) Componentes del extractor: refrigerante 1, tubo de muestra 2, zona superior 3, recipiente inferior 4, válvula 5, placa calefactora inferior 6 y sensor óptico 7.

De esta manera, se realizaron dos lavados consecutivos con metanol y tolueno durante 4h y 6h respectivamente, aislándose un precipitado violáceo. Este sólido se analizó por

espectrometría de masas MALDI-TOF obteniéndose los espectros mostrados en la Figura 34, en donde se detecta un pico de  $m/z = 962$ , coincidente con la fórmula molecular del nanografeno deseado **72** ( $C_{78}H_{26}$ ), y con la relación isotópica esperada.



**Figura 34.** Espectro MALDI de **72** (abajo). Ampliación del pico ion molecular y simulación isotópica para  $C_{78}H_{26}$  (arriba).

Una vez aislado el compuesto **72**, fue enviado a los laboratorios de la Dra. Joblin para su estudio en las condiciones simuladas del espacio interestelar.

### 3.2. Dicoronileno y derivados

El dicoronileno (**60**) es un HPA compuesto por 15 anillos bencénicos fusionados, que se aísla frecuentemente como depósito en diferentes unidades de las refinerías de petróleo. Además, el dicoronileno se ha detectado como componente de determinados asfaltenos, que es la fracción pesada del crudo del petróleo insoluble en heptano.<sup>104</sup> La insolubilidad de este tipo de compuestos, y de los asfaltenos en general,

<sup>104</sup> Wauquier, J.-P. *El refino del petróleo*. Díaz de Santos, **2004**.

provoca obstrucciones en las tuberías de conducción de las refinerías que obligan a parar la producción en estas plantas petroquímicas (Figura 35)<sup>105</sup>. Se estima que varios millones de toneladas de dicoronileno (**60**) se producen y se desechan cada año.<sup>106</sup> Por otro lado, el dicoronileno (**60**) se podría aprovechar como precursor de nanografenos funcionalizados, lo que permitiría valorizar estas fracciones pesadas del petróleo. Ésta fue la motivación principal de este apartado.

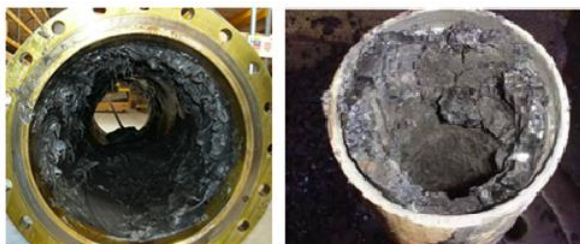
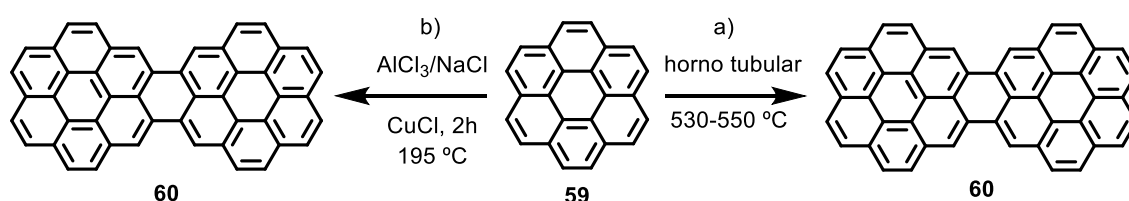


Figura 35. Imágenes de tuberías de refinerías obstruidas por asfaltenos.<sup>105</sup>

### 3.2.1. Síntesis del dicoronileno

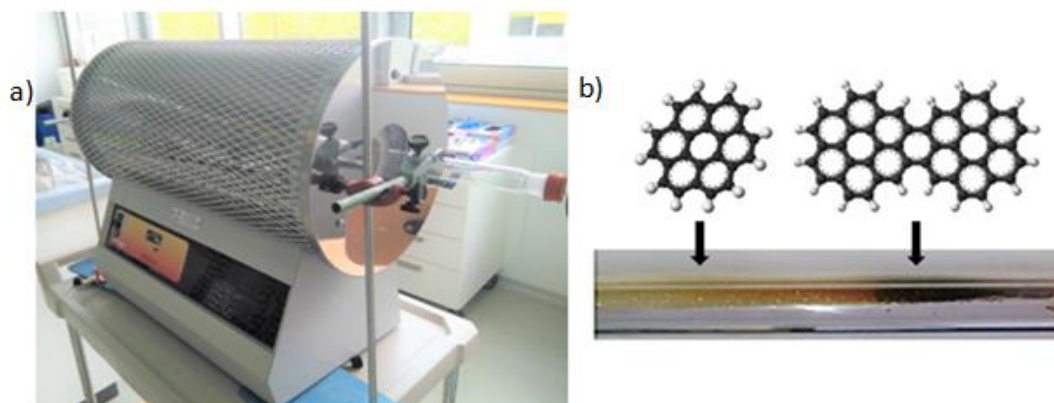
El dicoronileno (**60**) se preparó por dimerización del coroneno (**59**) siguiendo dos procedimientos diferentes descritos en la bibliografía. El primero consistió en el calentamiento a presión atmosférica del coroneno (**59**) en un horno tubular (Esquema 29a y Figura 36a) desde 25 a 530 °C con una rampa de 5 °C/min<sup>106</sup> (para explicación del funcionamiento del horno tubular, ver página 29). El resultado de este experimento fue la formación del dímero **60** con un 20% de rendimiento. En la parte izquierda del tubo de la Figura 36b se puede observar un sólido amarillo, que se corresponde con el coroneno sublimado (**59**), mientras que el dímero **60** aparece en la parte derecha con un color rojo oscuro.



Esquema 29. Dimerización del coroneno (**59**).

<sup>105</sup> Goua, L. *Petroleum Asphaltenes*, en *Crude Oil Emulsion-Composition Stability and Characterization*. Ed. Abdel-Raouf, M., IntechOpen, **2012**.

<sup>106</sup> Talyzin, A. V.; Luzan, S. M.; Leifer, K.; Akhtar, K.; Fetzer, J.; Cataldo, F.; Tsybin, Y. O.; Tai, C. W.; Dzwilewski, A.; Moons, E. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13207.

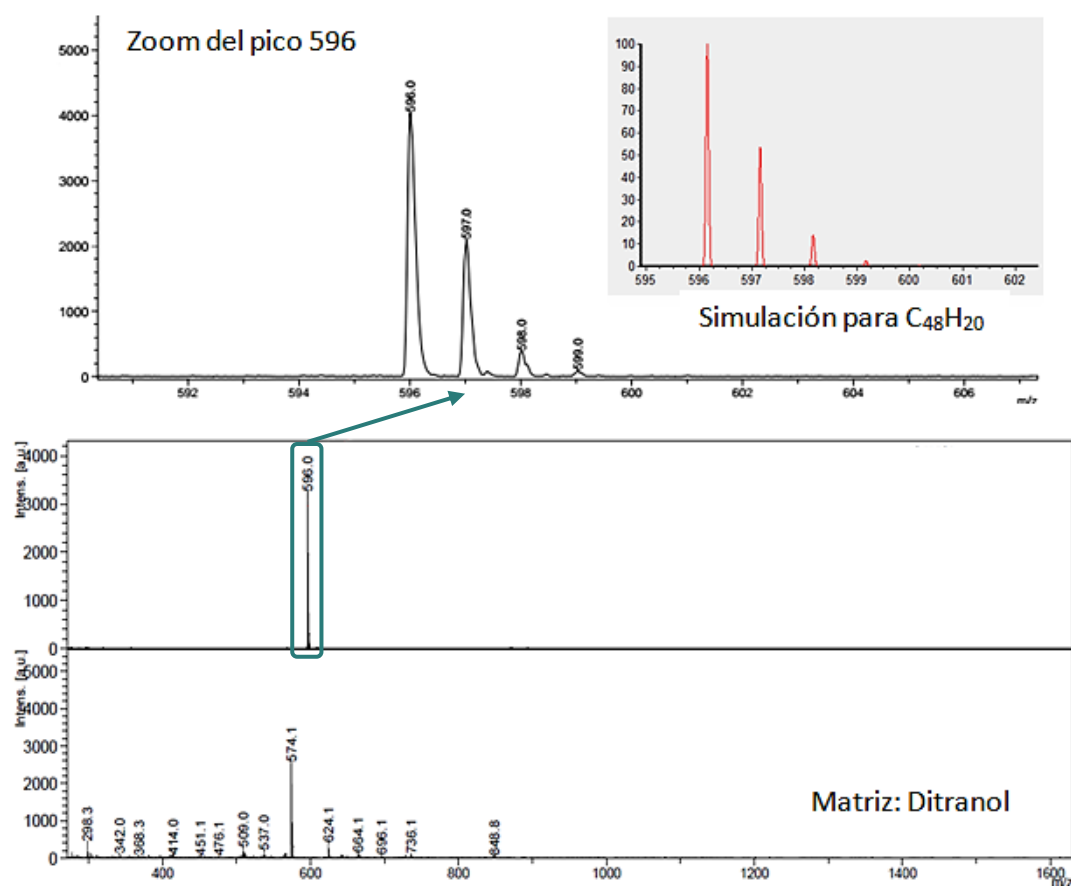


**Figura 36.** a) Horno tubular empleado para la dimerización de coroneno (**59**). b) Tubo de sublimación conteniendo coroneno sublimado (**59**) y dicoronileno (**60**).

El segundo método empleado para la síntesis del dicoronileno (**60**) está basado en el trabajo del grupo de investigación de Cataldo y colaboradores, en el que dimerizan el coroneno (**59**) mediante una reacción de Scholl (Esquema 29b).<sup>107</sup> Siguiendo este procedimiento, el coroneno (**59**) se disolvió en una mezcla de sales fundidas ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{CuCl}$ ) a  $195\text{ }^\circ\text{C}$ . Al cabo de 2h se añadió  $\text{HCl}$  al 10% sobre la mezcla, el precipitado se filtró y se lavó sucesivamente con  $\text{HCl}$  al 10%, agua y acetona, obteniéndose el dicoronileno (**60**) con un 40% de rendimiento.

El dicoronileno (**60**) es un sólido muy insoluble en los disolventes orgánicos más comunes, por lo que para su caracterización se utilizó espectrometría de masas MALDI-TOF (Figura 37). La ampliación del pico ion molecular se comparó con la simulación obtenida para  $\text{C}_{48}\text{H}_{20}$ , confirmándose la relación isotópica esperada para el compuesto **60**.

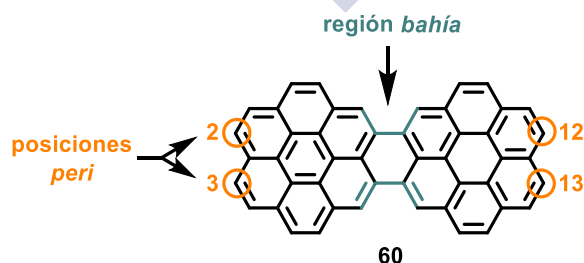
<sup>107</sup> Cataldo, F.; Ursini, O.; Angelini, G.; Iglesias-Groth, S. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2011**, 19, 713.



**Figura 37.** Espectro MALDI de **60** (abajo). Ampliación del pico ion molecular y simulación isotópica para  $C_{48}H_{20}$  (arriba).

### 3.2.2. Reactividad del dicoronileno

Estructuralmente, el dicoronileno (**60**) es un nanografeno con cuatro posiciones *peri* reactivas (posiciones 2, 3, 12 y 13, Figura 38). La reactividad de estas posiciones ha sido aprovechada para la construcción de GNRs (ver Figura 30 de la página 58).<sup>91</sup>

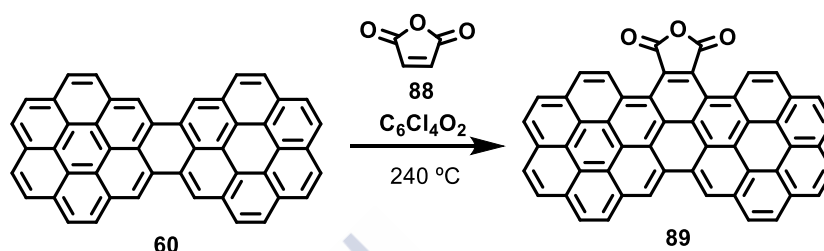


**Figura 38.** Posiciones reactivas del dicoronileno (**60**).

<sup>91</sup> Fujihara, M.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Nishimura, Y.; Camacho, C.; Irle, S.; Iizumi, Y.; Okazaki, T.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15141.



Además, el dicoronileno (**60**) tiene dos regiones *bahía* que podrían reaccionar con dienófilos en reacciones de Diels-Alder. De hecho, se conoce un precedente de este tipo de procesos, descrito en 1991 por el grupo de Zander.<sup>108</sup> En este caso, el dicoronileno (**60**) reaccionó con anhídrido maleico (**88**) en presencia de cloranilo como agente oxidante, obteniéndose el aducto **89** (Esquema 30).



**Esquema 30.** Cicloadición Diels-Alder del dicoronileno (**60**) con anhídrido maleico (**88**).<sup>108</sup>

Basándonos en este precedente, decidimos estudiar otras reacciones de cicloadición [4+2] en la región bahía del dicoronileno (**60**) empleando dienófilos como alquinos, alquenos y arinos con diferente sustitución.

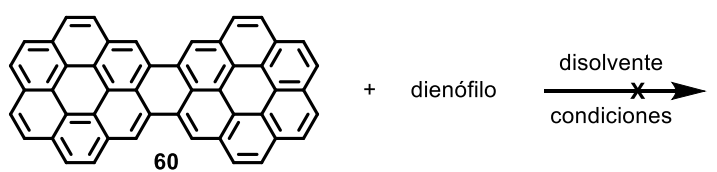
### 3.2.2.1. Reactividad del dicoronileno con alquenos y alquinos


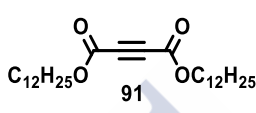
Primeramente, se estudió la reactividad del dicoronileno (**60**) con dienófilos como el alqueno **90** y el alquino **91** (Tabla 2). Sin embargo, empleando las condiciones de reacción descritas en la Tabla 2, no se detectaron los correspondientes aductos.

<sup>108</sup> Zander, M.; Friedrichse, W. *Chem. Ztg.* **1991**, 115, 360.



**Tabla 2.** Intentos de reacción del dicoronileno (**60**) con los dienófilos **90** y **91**.

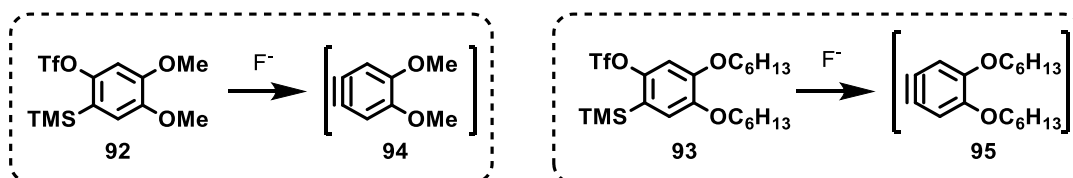


Entrada	Dienófilo	Disolvente	Condiciones
1		<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	175 °C, 96h
2		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	190 °C, 72h

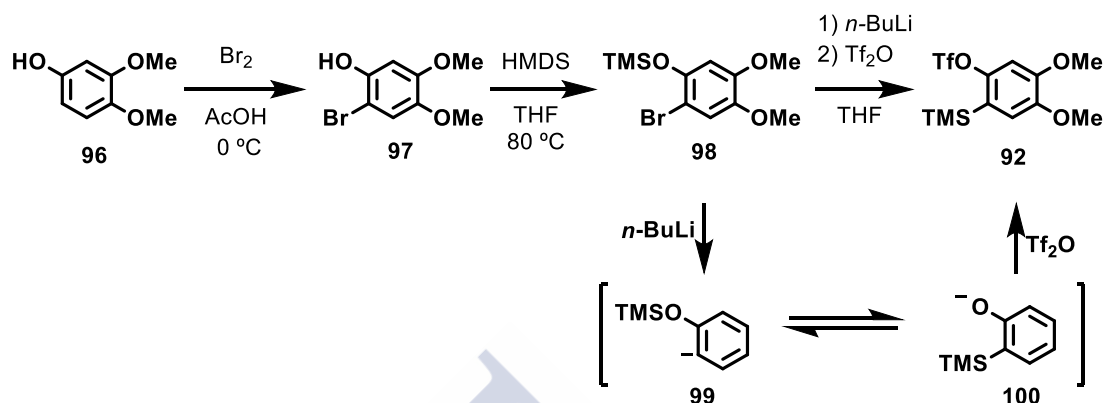
Se procedió por tanto al estudio de la cicloadición con dienófilos más reactivos como son los arinos.

### 3.2.2.2. Reactividad del dicoronileno con arinos

Como se comentó en la introducción (ver página 7), los arinos son intermedios de reacción extremadamente reactivos que han de generarse *in situ* a partir de los correspondientes precursores. Para estudiar la reacción de arinos con la región bahía del dicoronileno (**60**) decidimos emplear como precursores de arino los triflatos **92** y **93** (Esquema 31). Por un lado, el triflato **92**, precursor del arino **94**, presenta átomos de oxígeno que aportarían polaridad a los aductos formados. Por otro lado, el triflato **93**, precursor del arino **95** con cadenas hexiloxi, podría aportar solubilidad a los derivados del dicoronileno formados.


**Esquema 31.** Arinos empleados para la funcionalización del dicoronileno (**60**), y sus correspondientes precursores.

Una vez seleccionados los precursores de arino a utilizar, procedimos con su preparación. El triflato **92** se obtuvo siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de investigación y que se detalla en el Esquema 32.<sup>109</sup>



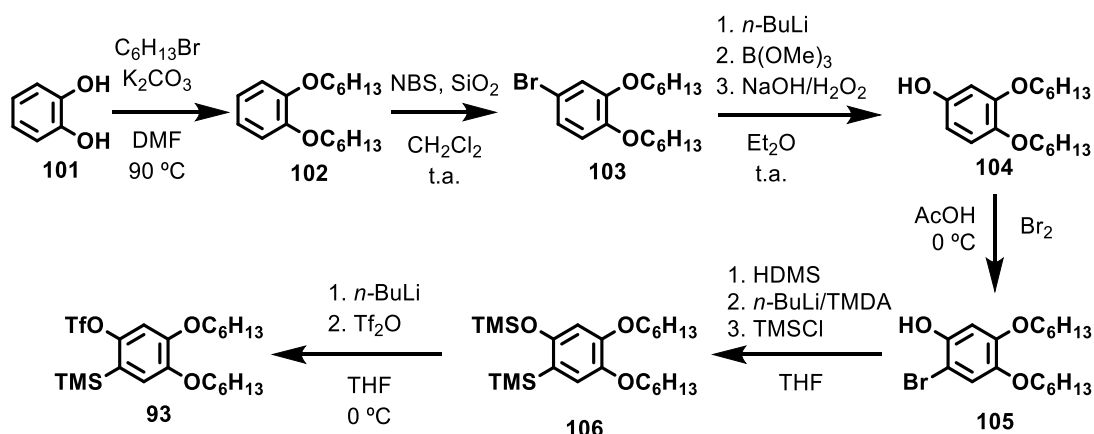
**Esquema 32.** Obtención del precursor de arino **92**.

En primer lugar, se llevó a cabo la bromación selectiva del fenol **96**, obteniéndose el bromofenol **97**. Este compuesto se protegió cuantitativamente con HMDS para formar **98**, que se trató con *n*-BuLi a -100 °C. En este paso se induce el intercambio halógeno-metal, formándose el intermedio **99**. Este compuesto se encuentra en equilibrio con el fenóxido **100** debido a la migración del grupo TMS del oxígeno al carboanión en *orto*. Por último, este fenóxido **100** es atrapado con anhídrido triflico (Tf<sub>2</sub>O), aislándose de esta forma el precursor de arino **92** con un 47% de rendimiento global.

La obtención del precursor de arino **93** resultó más compleja y se requirieron más pasos que se resumen en el Esquema 33.<sup>110</sup>

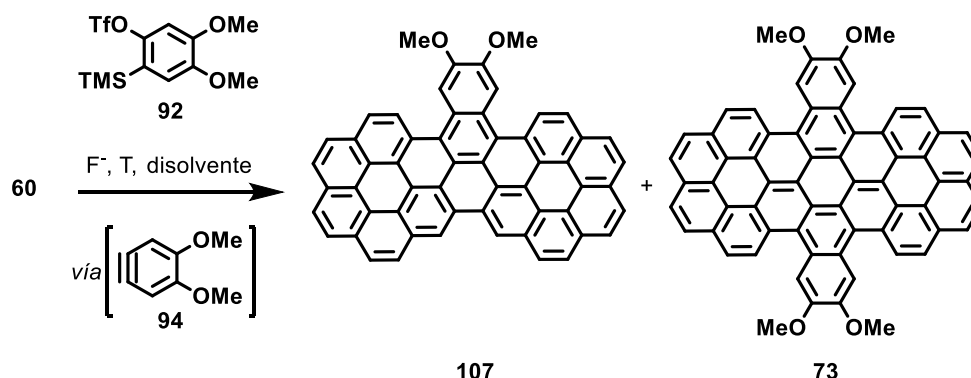
<sup>109</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

<sup>110</sup> Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7028.


 Esquema 33. Obtención del triflato **93**.

El tratamiento del catecol (**101**) con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y bromohexano condujo a la formación del 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**102**) con un 90% de rendimiento que, por tratamiento con NBS dio lugar al derivado monobromado **103** con un 87% de rendimiento. A continuación, se llevó a cabo el intercambio del átomo de bromo por un grupo hidroxilo mediante la oxidación de un ácido borónico intermedio, obteniéndose el alcohol **104** con un 70% de rendimiento. El siguiente paso consistió en una bromación *orto*-selectiva que dio lugar al compuesto **105** con un 78% de rendimiento. Este compuesto se trató secuencialmente con HMDS,  $n\text{-BuLi}$  en presencia de TMEDA y TMSCl para dar lugar al compuesto **106** con un 65% de rendimiento. Finalmente, **106** se trató con  $n\text{-BuLi}$  y  $\text{Tf}_2\text{O}$  para obtener el triflato **93** con un 62% de rendimiento.

Una vez sintetizados los precursores de arino, se procedió a estudiar las reacciones de cicloadición con el dicoronileno (**60**). Como se muestra en la Tabla 3, se comenzó estudiando la reacción con el arino **94**, generado *in situ* a partir del precursor **92**. Se probaron diferentes condiciones para la obtención del monoadducto **107** y el bisadducto **73**.

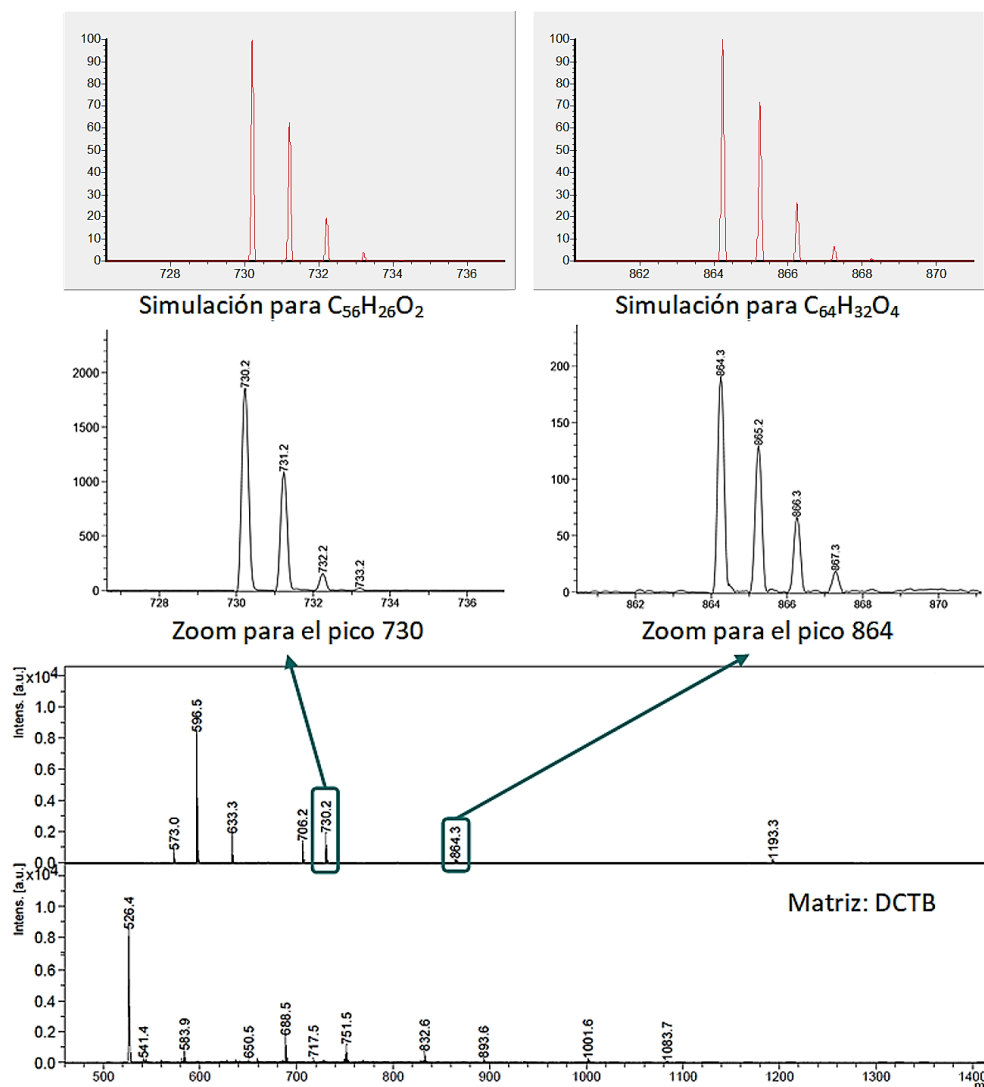
**Tabla 3.** Estudio de la reacción del dicoronileno (**60**) con el arino **94**.

Entrada	$F^-$	Disolvente	T/°C	92/eq.	Productos detectados
1	TBAF	$C_6H_5Cl$	80	0.5	-
2	TBAF	$C_6H_5Cl$	80	2	-
3	TBAF	$C_6H_5Cl$	80	5	<b>107</b>
4	CsF*	$CH_3CN/o-C_6H_4Cl_2(1:2)$	100	5	<b>107 y 73</b>

\*Se añadió éter 18-corona-6 y la reacción se llevó a cabo en un tubo sellado.

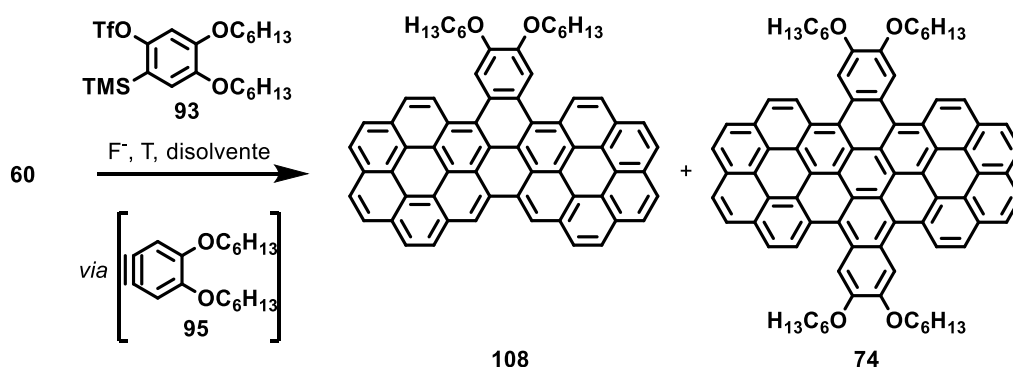
En las entradas 1 y 2 se empleó TBAF (0.1 M en THF) como fuente de fluoruro,  $C_6H_5Cl$  como disolvente a 80 °C y se añadieron 0.5 y 2 equivalentes de precursor de arino **92**, respectivamente. Sin embargo, no se detectó la formación de los aductos de arino **107** o **73**, recuperándose la sustancia de partida **60**. Se aumentaron los equivalentes de precursor **92** (5 eq., entrada 3, Tabla 3) lo que condujo al aislamiento de un sólido donde el aducto **107** se detectó por espectrometría de masas MALDI-TOF, aunque en baja proporción con respecto al dicoronileno (5:100). A continuación, decidimos probar CsF anhidro como fuente de fluoruro en presencia de éter 18-corona-6 para mejorar la solubilidad de la sal (entrada 4, Tabla 3). Como disolvente, se utilizó una mezcla de  $CH_3CN/o-C_6H_4Cl_2(1:2)$  y la reacción se realizó en un tubo sellado a 100 °C. Tras 16h la mezcla de reacción se centrifugó y el precipitado se lavó con  $H_2O$ , MeOH y  $Et_2O$ . El sólido resultante se analizó por espectrometría de masas MALDI-TOF obteniéndose el espectro mostrado en la Figura 39. En estas condiciones, se detectó la formación del monoadducto **107** ( $m/z = 730$ ) con una relación de 2.4:1 con respecto al dicoronileno (**60**,  $m/z = 596$ ). Además, también se observó la presencia del bisadducto **73**

( $m/z = 864$ ). Sin embargo, la baja solubilidad tanto del dicoronileno (**60**) como la de los aductos **107** y **73** impidió tanto la separación como la cuantificación de los productos formados.



**Figura 39.** Espectro MALDI de la reacción del dicoronileno (**60**) con el arino **94** (abajo). Ampliaciones de los picos ion molecular y simulaciones isotópicas para  $C_{56}H_{26}O_2$  y  $C_{64}H_{32}O_4$  (arriba).

A continuación, decidimos estudiar la cicloadición Diels-Alder empleando el triflato **93**, precursor del arino **95**, que posee cadenas hexiloxi que podrían mejorar la solubilidad de los aductos formados. Las condiciones probadas para esta reacción se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Estudio de la reacción del dicoronileno (**60**) con el arino **95**.


Entrada	F <sup>-</sup>	Disolvente	T/°C	93/eq.	Productos detectados
1	TBAF	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	90	2	-
2	TBAF	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	100	5	<b>108</b>
3	CsF*	CH <sub>3</sub> CN/ <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1:2)	100	5	<b>108 y 74</b>

\*Se añadió éter 18-corona-6 y la reacción se llevó a cabo en un tubo sellado.

En la entrada 1 se empleó TBAF como fuente de fluoruro, a 90 °C en C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl y con dos equivalentes del precursor **93**, pero no se detectó ningún aducto. Aumentando la temperatura a 100 °C y los equivalentes de **93** a 5, se detectó la presencia del monoadducto **108**, aunque se recuperó más del 80% del dicoronileno (**60**) de partida (entrada 2). Finalmente, se probó la reacción con CsF anhidro y éter 18-corona-6 en una mezcla de CH<sub>3</sub>CN/C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) a 100 °C en un tubo sellado (entrada 3). Tras 16h, el crudo de reacción se centrifugó, obteniéndose una fracción soluble, **S1**, y un precipitado que se lavó con H<sub>2</sub>O, MeOH y Et<sub>2</sub>O, obteniéndose un sólido denominado **Pr1**. Este sólido **Pr1** se analizó por espectrometría de masas MALDI-TOF y se detectó el monoadducto **108** (m/z = 870, Figura 40). La fracción soluble **S1** se concentró bajo presión reducida, y el sólido resultante se lavó con H<sub>2</sub>O, MeOH y pentano, obteniéndose el precipitado **Pr2**. En este precipitado **Pr2** se detectó una mezcla del monoadducto **108** (m/z = 870, Figura 41) y el bisadducto **74** (m/z = 1144, Figura 41).

Podemos por tanto concluir que la reacción del dicoronileno **60** con el triflato de cadenas hexiloxi **93** permite la obtención de derivados del dicoronileno (monoadducto **108** y bisadductos **74**) ligeramente más solubles que el dicoronileno **60**. Además, es

posible separar el monoadducto **108** debido a la ligera diferencia de solubilidad con **74**. Sin embargo, la solubilidad proporcionada por las cadenas hexiloxi, no ha sido suficiente para permitir la caracterización de los productos mediante técnicas de espectroscopía de RMN.

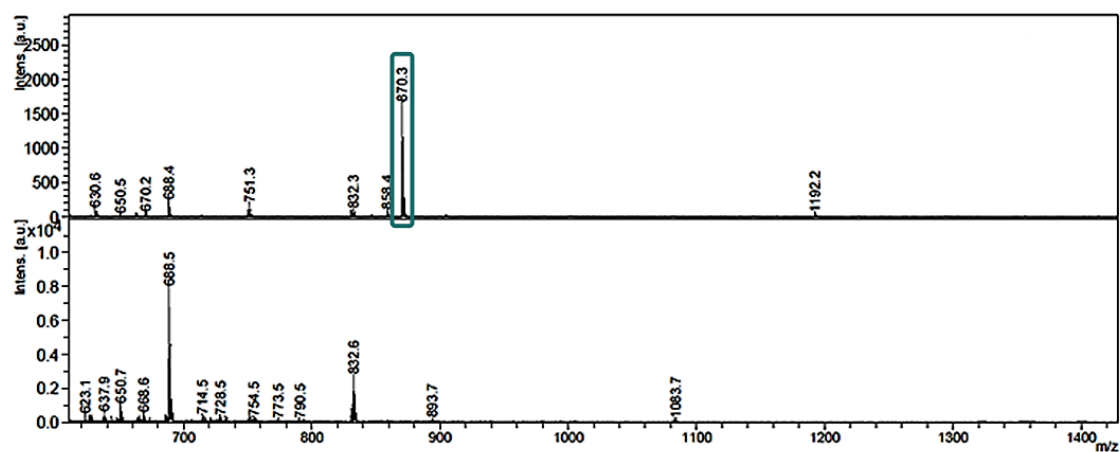
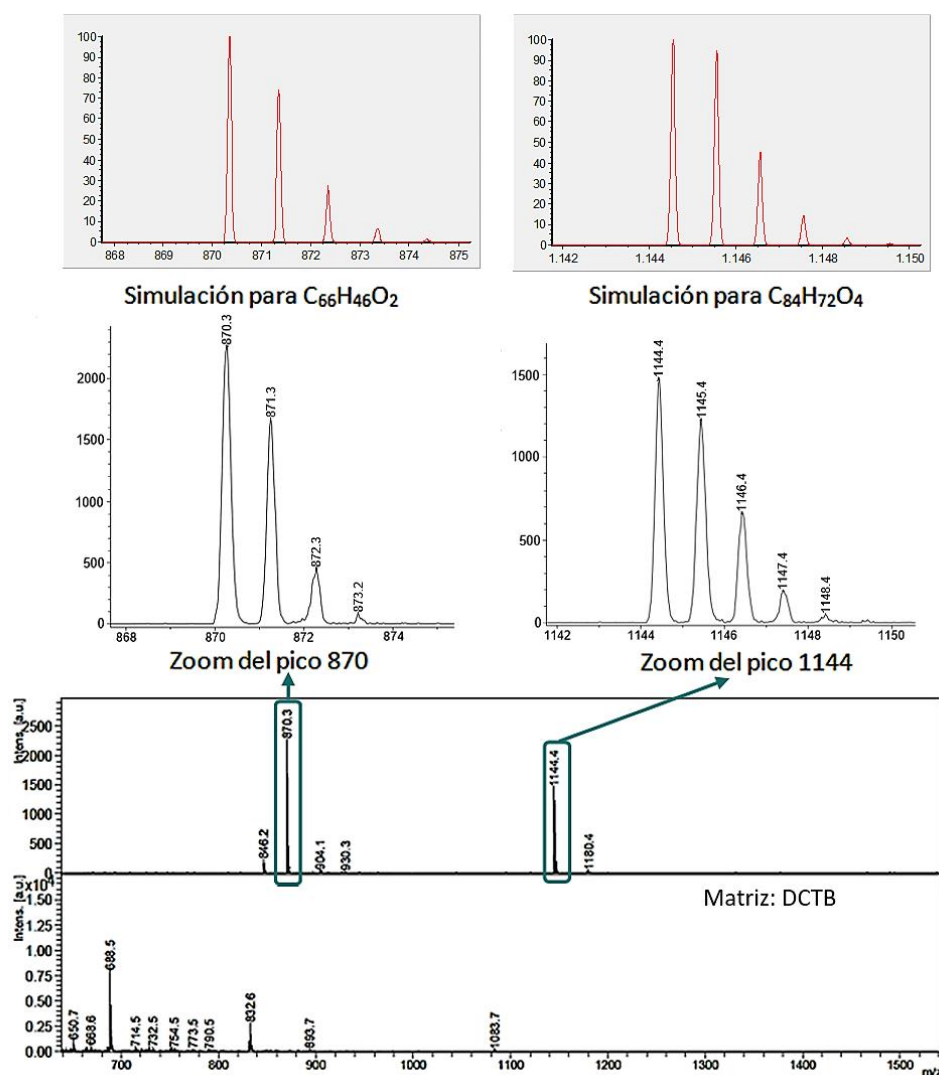


Figura 40. Espectro MALDI de la fracción Pr1.



**Figura 41.** Espectro MALDI de la fracción Pr2 (abajo). Ampliaciones de los picos ion molecular y simulaciones isotópicas para C<sub>66</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> y C<sub>84</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub> (arriba).

### 3.3. Nanografeno con simetría trigonal

Como se comentó en los antecedentes de este capítulo (ver página 59), las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos permiten acceder a moléculas gráficas con simetría trigonal de manera sencilla.<sup>93, 9, 10</sup> Basándonos en dichos precedentes, el objetivo de esta sección consistió en la preparación del nanografeno **75**, con simetría trigonal, mediante una reacción de ciclotrimerización del arino **109**, generado *in situ* a partir del

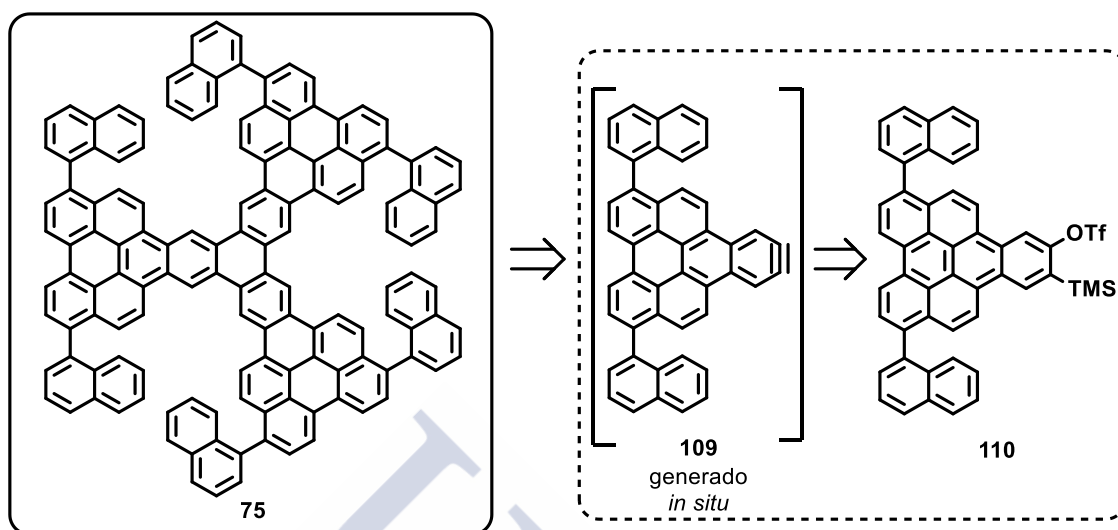
<sup>93</sup> a) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1629. b) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5677. c) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7996. d) Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 173.

<sup>9</sup> Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004.

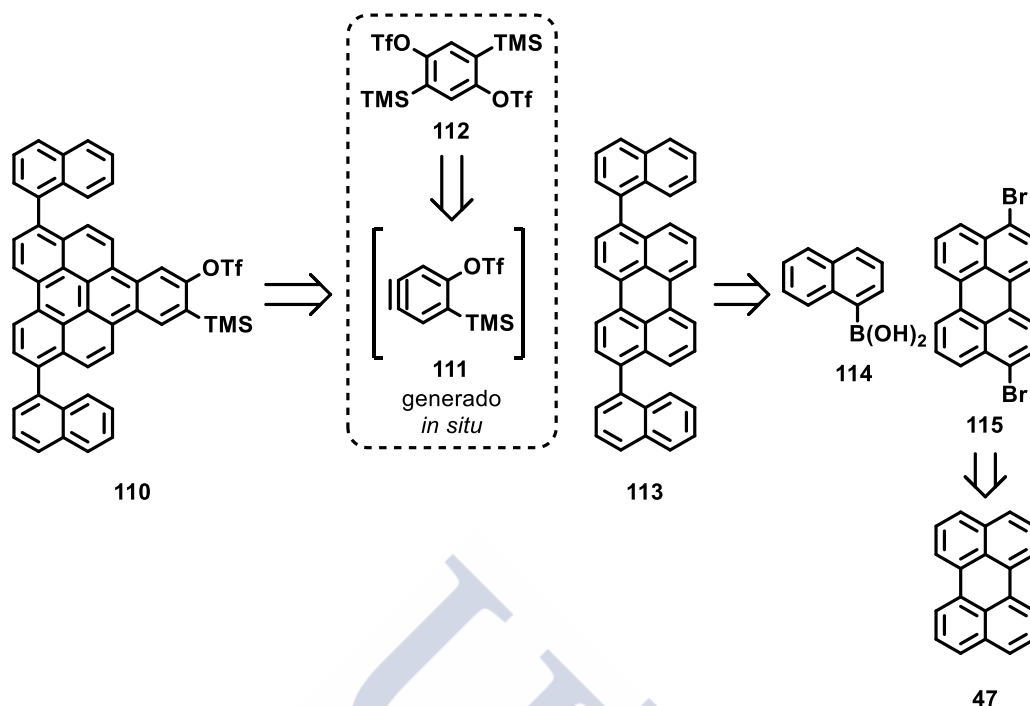


triflato **110** (Esquema 34). Este nanografeno **75** estaría formado por 34 anillos bencénicos fusionados y 138 átomos de carbono.



Esquema 34. Obtención del nanografeno **75** con simetría trigonal.

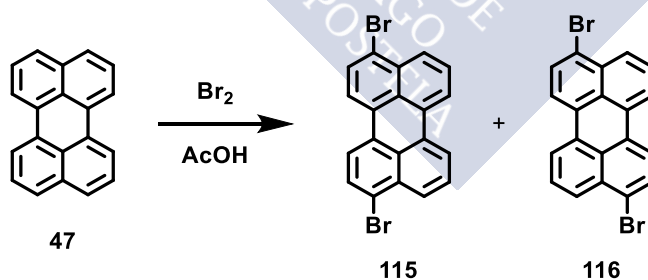
En el Esquema 35 se plantea la ruta retrosintética diseñada inicialmente para la obtención del triflato **110**, que implicaría tres pasos. El triflato **110** se obtendría mediante una cicloadición Diels-Alder entre el arino **111** (generado *in situ* a partir del triflato **112**) y la región *bahía* del hidrocarburo **113**. El dinaftilperileno **113** se obtendría a través de un acoplamiento cruzado entre el ácido borónico **114** y el dibromoperileno **115**. Finalmente, el dibromoperileno **115** se prepararía mediante la dibromación del perileno **47**.



**Esquema 35.** Ruta retrosintética para la preparación del triflato **110**.

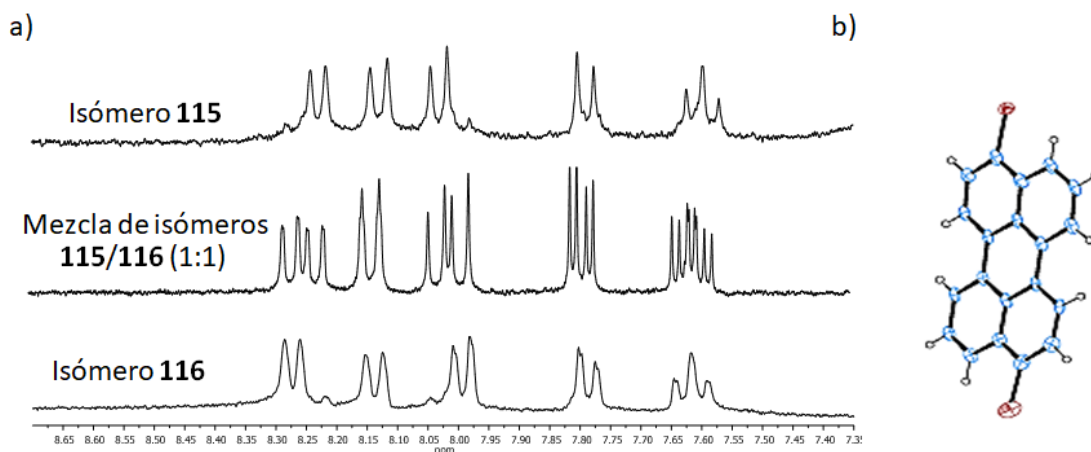
Basándonos en la ruta retrosintética planteada en el Esquema 35, a continuación se detallan cada uno de los pasos de síntesis seguidos.

En primer lugar, se realizó la dibromación del perileno (**47**) mediante  $\text{Br}_2$  en ácido acético, obteniéndose una mezcla 1:1 de los perilenos dibromados **115** y **116** con un 98% de rendimiento (Esquema 36).



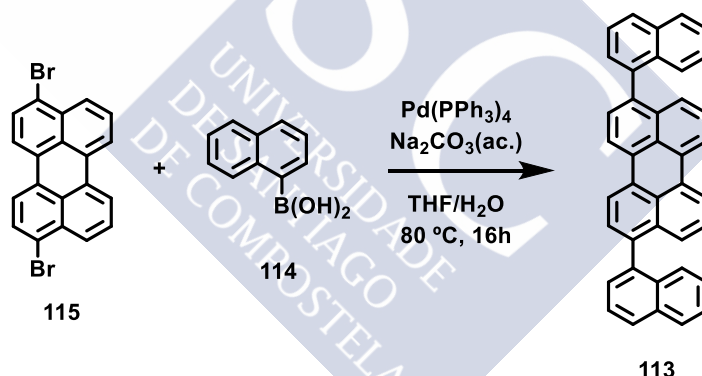
**Esquema 36.** Dibromación del perileno (**47**).

La purificación y separación de los isómeros **115** y **116** se realizó mediante consecutivas cristalizaciones en tolueno/hexano. En la Figura 42a se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del isómero **115**, la mezcla 1:1 de los isómeros **115** y **116** y el isómero **116**. La difracción de rayos X del isómero **116** nos permitió confirmar inequívocamente su estructura (Figura 42b).



**Figura 42.** a) Espectros  $^1\text{H}$ -RMN del isómero **115**, de la mezcla de isómeros **115/116** (1:1) y del isómero **116**. b) Estructura de difracción de rayos X del dibromoperileno **116**.

Debido a la menor solubilidad de **116**, se decidió continuar la ruta sintética con **115**. Así, el acoplamiento cruzado de tipo Suzuki catalizado por paladio entre el dibromoperileno **115** y el ácido borónico **114**, dio lugar al dinaftilperileno **113** con un 93% de rendimiento (Esquema 37).



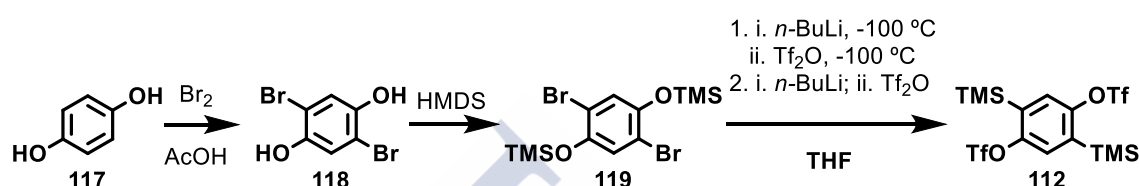
**Esquema 37.** Reacción de acoplamiento para la obtención de **113**.

Como se comentó con anterioridad, la región bahía del perileno (**47**) es reactiva frente a dienófilos y su reacción con el sintón de bisbencino, derivado del bistriflato **112**, ha sido descrita por nuestro grupo de investigación.<sup>10</sup> Esto nos hizo plantearnos la posibilidad de estudiar la reacción de este precursor de arino, **112**, con el dinaftilperileno **113**.

Para ello, fue necesaria la síntesis del bistriflato **112**. En primer lugar, se llevó a cabo la bromación en *orto* de la hidroquinona (**117**) por tratamiento con  $\text{Br}_2$  en ácido acético

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004.

(Esquema 38).<sup>111</sup> El tratamiento de **118** con HMDS (2.2 eq.) condujo a la formación del derivado doblemente sililado **119** de forma cuantitativa. A continuación, se modificó el procedimiento descrito por Wudl,<sup>112</sup> obteniendo el mejor resultado cuando la preparación de las dos unidades de *o*-(trimetilsilil)triflato se llevó a cabo secuencialmente. Así, **119** se trató con *n*-BuLi (1.1 eq.), seguido de Tf<sub>2</sub>O (1.1 eq.) a -100 °C. Este tratamiento se repitió, aislándose finalmente el bistriflato **112** con un 59% de rendimiento.

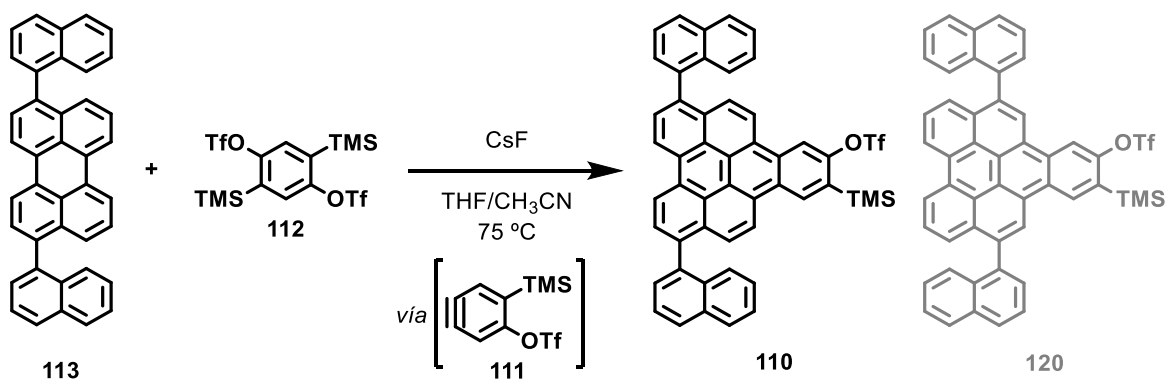


Esquema 38. Obtención del precursor de bisbencino **112**.

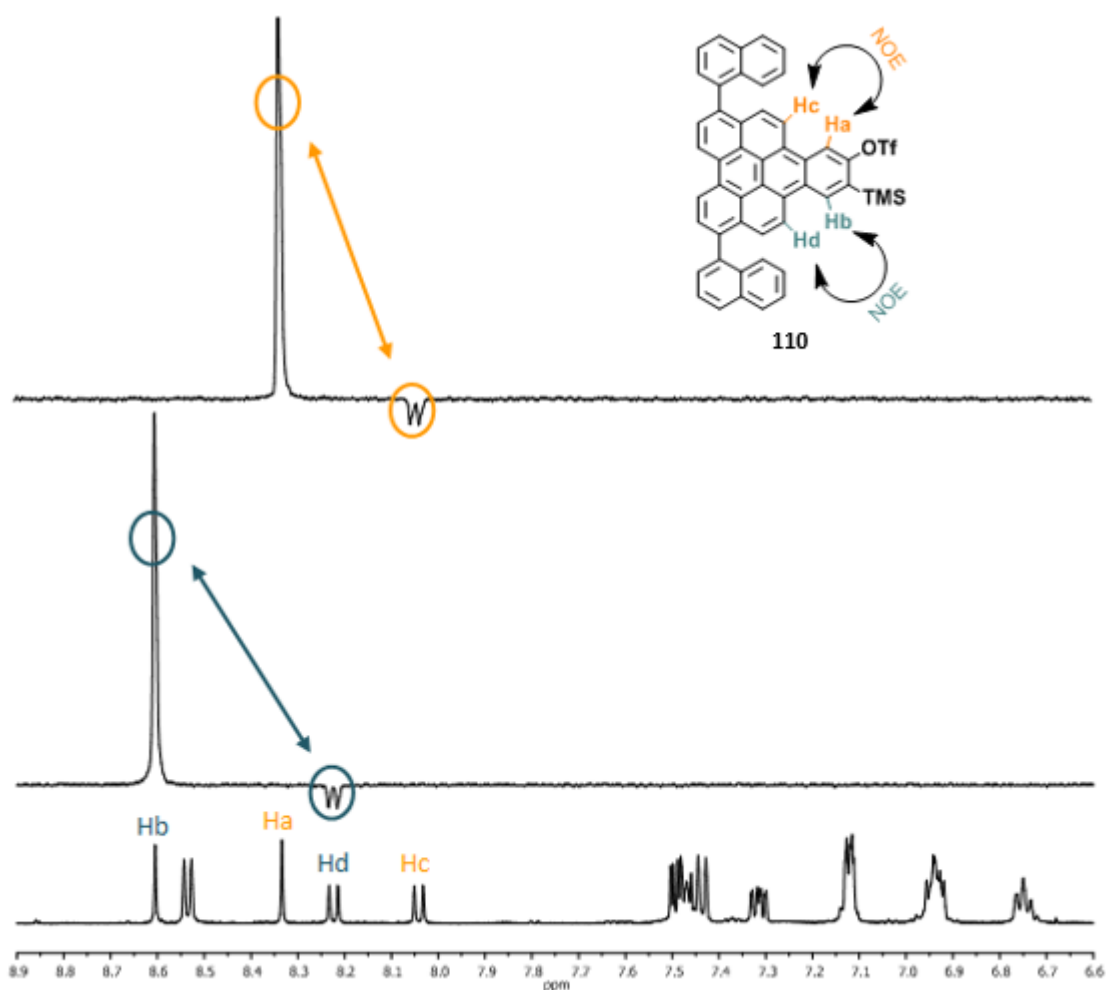
Una vez sintetizado el precursor **112**, se estudió la reacción de Diels-Alder del arino **111** con el dinaftilperileno **113**. Como fuente de fluoruro, se empleó CsF, y se calentó a 75 °C en una mezcla 1:1 de THF/CH<sub>3</sub>CN durante 16h. En esta reacción de cicloadición se podrían formar dos isómeros, el compuesto **110** o **120**. Sin embargo, tanto el <sup>1</sup>H-RMN, como el <sup>13</sup>C-RMN y el <sup>19</sup>F-RMN demostraron que sólo se formó uno de los isómeros, concretamente, el compuesto **110**, obtenido con un 46% de rendimiento (Esquema 39). Como se puede observar en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la Figura 43, sólo hay dos singletes, correspondientes a las posiciones en *orto* a los grupos triflato y trimetilsililo, etiquetados como Ha y Hb respectivamente. Para identificar cada uno de estos singletes con los protones correspondientes, se realizó espectroscopía de RMN NOE (*Nuclear Overhauser Effect*), en donde Hb presenta NOE con la señal del grupo TMS, confirmándonos su posición en *orto* al grupo TMS. En la Figura 43 se muestra una ampliación de este espectro NOE (para ver el espectro completo ver el documento anexo en el CD adjunto) en el que se puede observar que los singletes Ha y Hb presentan NOE con los dobletes Hc y Hd respectivamente, lo que nos confirma que la estructura que se forma es **110**.

<sup>111</sup> Britze, A.; Jacob, J.; Choudhary, V.; Moellmann, V.; Grundmeier, G.; Luftmann, H.; Kuckling, D. *Polymer* **2010**, 51, 5294.

<sup>112</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.



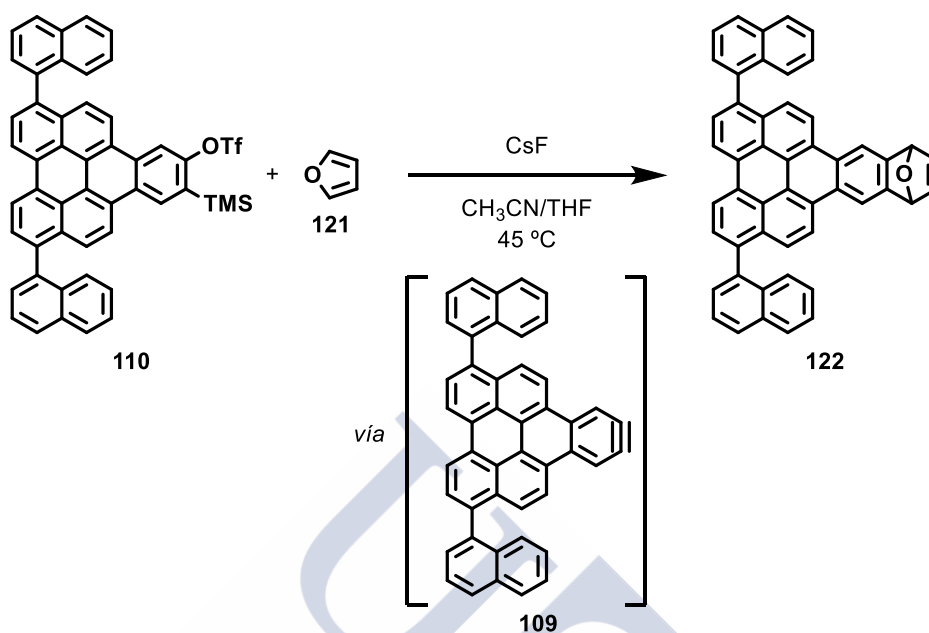
**Esquema 39. Obtención del triflato 110.**



**Figura 43.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (abajo) y NOE de los singletes a 8.5 y 8.35 ppm de **110**.

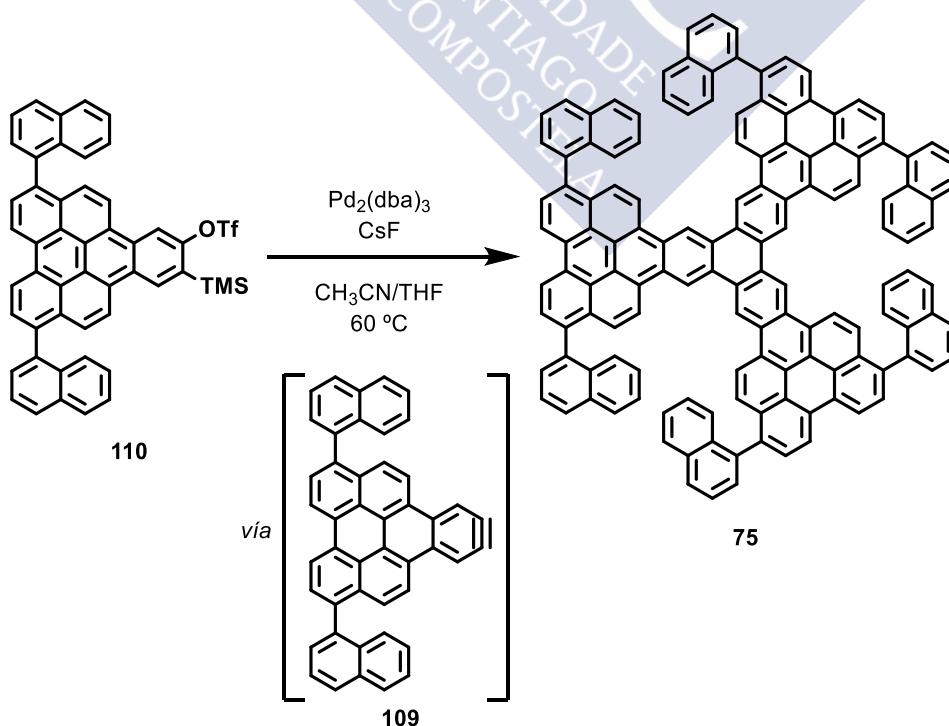
Antes de intentar la trimerización del arino **109**, se decidió estudiar su reactividad frente a un dieno común, el furano (**121**). Concretamente, se llevó a cabo la cicloadición [4+2] entre el arino **109**, generado a partir del precursor **110** en presencia

de CsF, y el furano (**121**), obteniéndose el compuesto **122** con un 95% de rendimiento (Esquema 40).



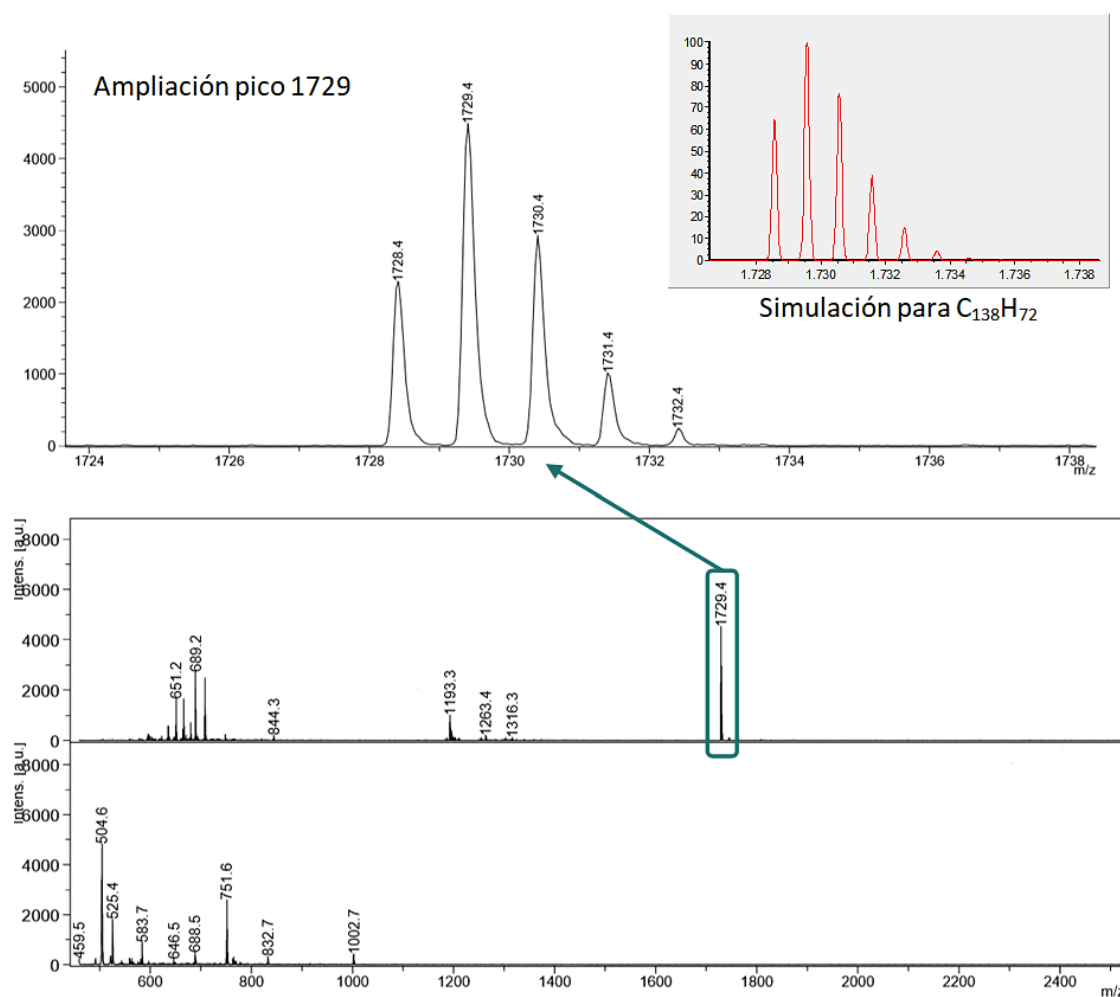
**Esquema 40.** Atrapado con furano (**121**) del arino **109** para la obtención de **122**.

Una vez demostrada la generación del arino **109**, se decidió abordar la síntesis del nanografeno **75** mediante la cicloadición [2+2+2] catalizada por paladio del arino **109** (Esquema 41).



**Esquema 41.** Trimerización de **109** para la obtención del nanografeno **75**.

El tratamiento del triflato **110** con CsF en presencia de cantidades catalíticas de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  dio lugar a la formación de un sólido grisáceo después de 16h de reacción, que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Como era previsible, el sólido obtenido resultó insoluble y su caracterización por  $^1\text{H}$ -RMN no fue posible. Sin embargo, el espectro de masas MALDI-TOF del sólido aislado mostró un pico ion molecular  $m/z = 1729$ , coincidente con la distribución isotópica que cabría esperar para el trímero **75** ( $\text{C}_{138}\text{H}_{72}$ , Figura 44).

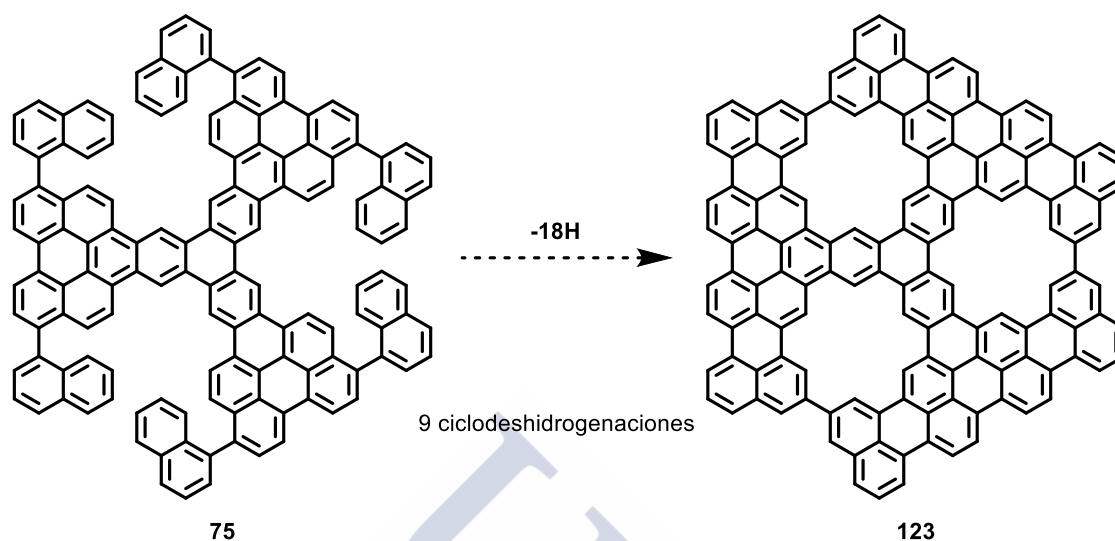


**Figura 44.** Espectro MALDI del sólido obtenido en la trimerización de **110** (abajo). Ampliación del pico ion molecular y simulación isotópica para  $\text{C}_{138}\text{H}_{72}$  (arriba).

Basándonos en los antecedentes de grafenos nanoporosos comentados con anterioridad (ver página 61),<sup>99</sup> el nanografeno **75** podría dar lugar sobre superficies

<sup>99</sup> Moreno, C.; Vilas-Varela, M.; Kretz, B.; Garcia-Lekue, A.; Costache, M. V.; Paradinas, M.; Panighel, M.; Ceballos, G.; Valenzuela, S. O.; Peña, D.; Mugarza, A. *Science* **2018**, *360*, 199.

metálicas a estructuras porosas **123**, mediante 9 ciclodeshidrogenaciones como se muestra en el Esquema 42.



**Esquema 42.** Posible formación en superficie del nanografeno poroso **123**.

### 3.4. Funcionalización de grafeno

Como se comentó anteriormente, el grafeno es un alótropo bidimensional de carbono con una combinación de propiedades que hace que los materiales basados en grafeno (GBM)<sup>113</sup> sean candidatos potenciales para aplicaciones en dispositivos electrónicos y almacenamiento de energía.<sup>114</sup> Mediante la modificación química de los GBM se pueden cambiar sus propiedades químicas y físicas.<sup>115</sup> En este sentido, las reacciones de cicloadición poseen un gran potencial.<sup>116</sup> Se han descrito reacciones de Diels-Alder en derivados de grafeno con arinos generados a partir de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.<sup>117</sup> Sin embargo, la descomposición de este tipo de precursores de

<sup>113</sup> Wick, P.; Louw-Gaume, A. E.; Kucki, M.; Krug, H. F.; Kostarelos, K.; Fadeel, B.; Dawson, K. A.; Salvati, A.; Vázquez, E.; Ballerini, L.; Tretiach, M.; Benfenati, F.; Flahaut, E.; Gauthier, L.; Prato, M.; Bianco, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2.

<sup>114</sup> a) Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Fal'ko, V.; Novoselov, K. S. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598. b) Geim, A.K.; *Science* **2009**, *324*, 1530.

<sup>115</sup> a) Criado, A.; Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10734. b) Eigler, S.; Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720. c) Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. A.; Martín, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3721.

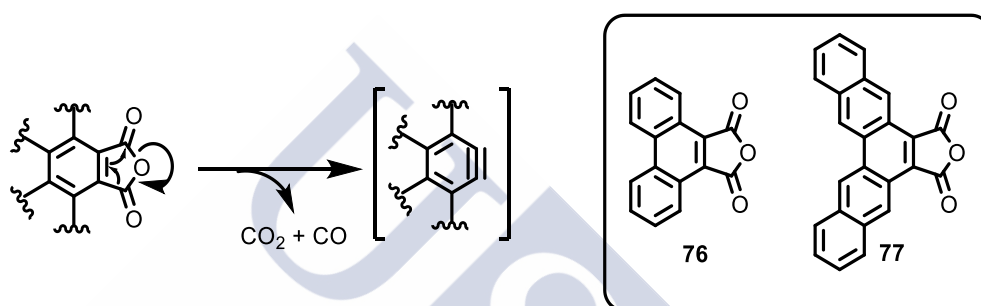
<sup>116</sup> a) Quintana, M.; Spyrou, K.; Grzelczak, M.; Browne, W. R.; Rudolf, P.; Prato, M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527. b) Quintana, M.; Montellano, A.; del Rio Castillo, A. E.; Van Tendeloo, G.; Bittencourt, C.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9330.

<sup>117</sup> a) Zhong, X.; Jin, J.; Li, S.; Niu, Z.; Hu, W.; Li, R.; Ma, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340. b) Magedov, I. V.; Frolova, L. V.; Ovezmyradov, M.; Bethke, D.; Shanerand, E. A.; Kalugin, N. G. *Carbon* **2013**, *54*, 192. a)



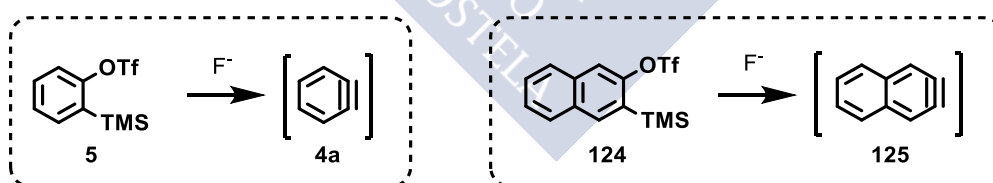
arino necesita iones fluoruro que pueden interferir en la reacción o en el material funcionalizado. Una alternativa es el empleo de anhídridos que se puedan descomponer a altas temperaturas, desprendiéndose  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , y obteniéndose los correspondientes arinos de forma limpia (Figura 45). Este tipo de reacciones pueden estar asistidas por irradiación con microondas (MW), lo que permite la utilización de temperaturas y tiempos menores de reacción, y en ausencia de disolventes.<sup>118</sup>

El objetivo de esta sección consistió en la síntesis de los anhídridos **76** y **77** (Figura 45), para su posterior empleo en la funcionalización covalente de grafeno.



**Figura 45.** Mecanismo de formación de arinos a partir de anhídridos y estructuras de los anhídridos objetivo, **76** y **77**.

Para la obtención de los anhídridos **76** y **77** se prepararon en primer lugar los triflatos precursores de arino necesarios: el triflato **5**, precursor del arino **4a**; y el triflato **124**, precursor del arino **125** (Esquema 43).



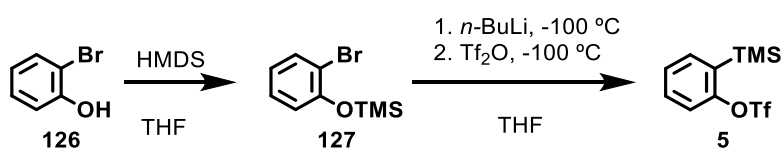
**Esquema 43.** Triflatos **5** y **124** y sus correspondientes arinos empleados para la síntesis de los anhídridos **76** y **77**.

Para la síntesis del triflato **5** se protegió cuantitativamente el bromofenol **126** con HMDS y el compuesto formado **127** se trató con *n*-BuLi a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de la adición de  $\text{Tf}_2\text{O}$  también a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , dejando que la temperatura subiese a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  entre ambas

García, D.; Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. A.; Peña, D.; Guitián, E.; Bailey, S.; Al-Galiby, Q.; Noori, M.; Lambert, C. J.; Pérez, D. Martín, N. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6677.

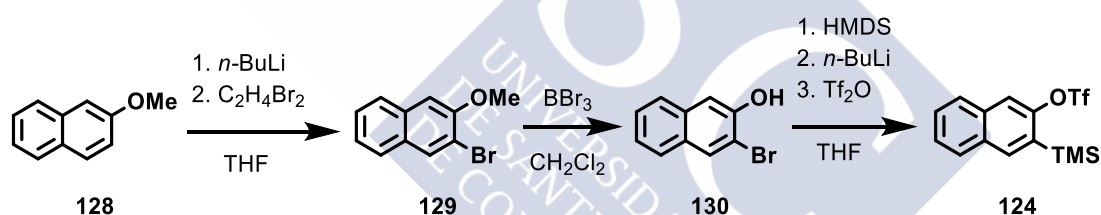
<sup>118</sup> Cho, H. Y.; Ajaz, A.; Prashant, D. H.; Waske, A.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4137.

adiciones. De esta manera, se obtuvo el precursor de arino **5** con un 91% de rendimiento global (Esquema 44).<sup>109</sup>



Esquema 44. Síntesis del precursor de bencino **5**.

La síntesis del precursor de naftalino **124** comenzó con la obtención del 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**129**), obtenido con un 95% de rendimiento mediante el tratamiento de **128** con *n*-BuLi y dibromoetano a -78 °C.<sup>119</sup> El tratamiento del derivado **129** con tribromuro de boro en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nos permitió desproteger el grupo metoxilo, proporcionando el alcohol **130** con un 48% de rendimiento. Finalmente, se obtuvo el precursor de naftalino **124** con un 56% de rendimiento de manera análoga a la descrita anteriormente, es decir, mediante tratamiento secuencial con HMDS con *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O (Esquema 45).

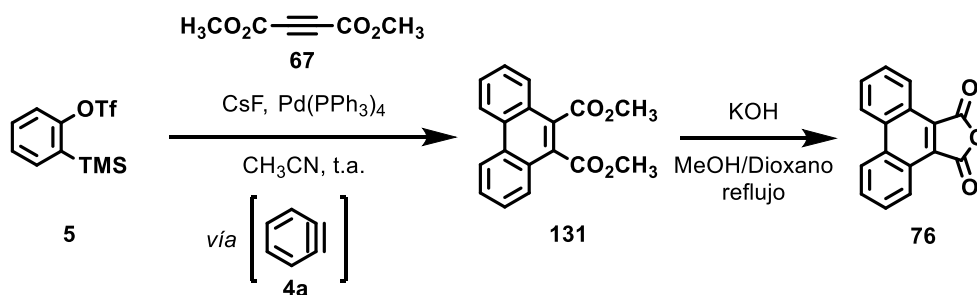


Esquema 45. Obtención del precursor de naftalino **124**.

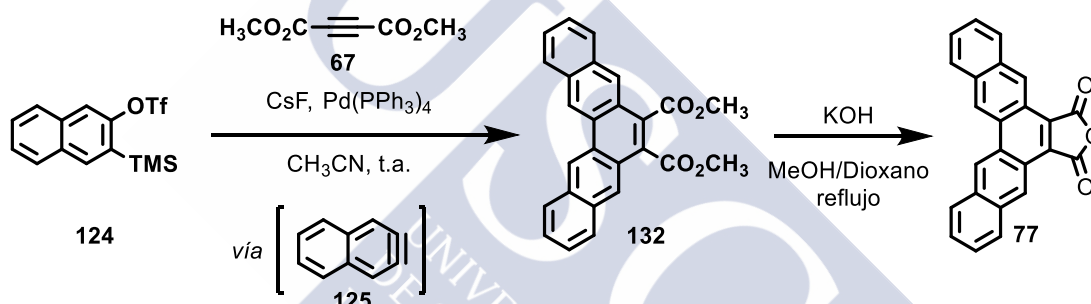
Una vez preparados los triflatos **5** y **124**, se procedió a la síntesis de los anhídridos **76** y **77**. Para la preparación de **76**, primeramente se realizó una cociclotrimerización [2+2+2] catalizada por paladio entre el DMAD (**67**) y el bencino (**4a**) generado a partir del triflato **5**, obteniéndose el diester **131** con un 84% de rendimiento. A continuación, se obtuvo el anhídrido **76** con un 98% de rendimiento por tratamiento del diester **131** con KOH (Esquema 46).

<sup>109</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

<sup>119</sup> Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5892.

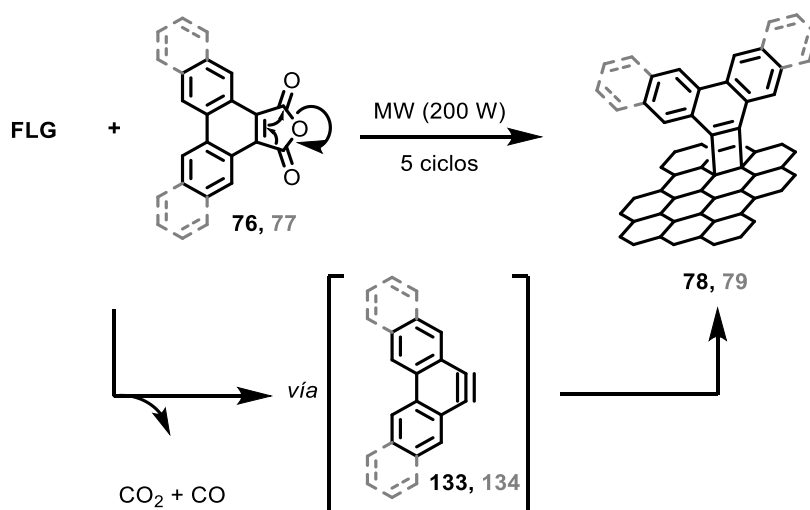

 Esquema 46. Obtención del anhídrido **76**.

De manera análoga, se obtuvo el anhídrido **77** con un 45% de rendimiento global. Se realizó una cociclotrimerización [2+2+2] catalizada por paladio entre el DMAD (**67**) y el naftalino (**125**), generado a partir del triflato **124**, obteniéndose el diéster **132** con un 60% de rendimiento. A continuación, se sintetizó el anhídrido **77** con un 75% de rendimiento por tratamiento básico del diéster **132** (Esquema 47).


 Esquema 47. Obtención del anhídrido **77**.

Una vez sintetizados y caracterizados los anhídridos **76** y **77**, el Dr. Manuel Sulleiro y el Dr. Alejandro Criado, del grupo del Prof. Maurizio Prato, estudiaron su reactividad frente al grafeno exfoliado de pocas capas (few-layer graphene, FLG).<sup>120</sup> Los anhídridos se mezclaron con FLG en un mortero, y la mezcla se calentó rápidamente bajo irradiación de microondas sin emplear ningún tipo de disolvente. De esta manera, se generaron los arinos **133** y **134**, que reaccionaron con el FLG, posiblemente mediante reacciones de cicloadición. Las condiciones idóneas fueron 5 ciclos de irradiación microondas a 200 W, obteniéndose así los grafenos funcionalizados **78** y **79** (Esquema 48).

<sup>120</sup> Sulleiro, M. V.; Quiroga, S.; Peña, D.; Pérez, D. Guitián, E.; Criado, A.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2086.



**Esquema 48.** Obtención de los grafenos funcionalizados **78** y **79**. Realizado por el grupo del Prof. Maurizio Prato.<sup>120</sup> Por razones de claridad se dibuja el fragmento de grafeno con enlaces sencillos.

La funcionalización del grafeno mejora la dispersabilidad del material en disolventes orgánicos, concretamente en etanol y DMF. Esto puede ser debido a que esta funcionalización puede evitar la reagregación y la posterior precipitación del material.<sup>121</sup>

En conclusión, en colaboración con el grupo del Prof. Maurizio Prato hemos desarrollado un nuevo método para funcionalizar grafeno de forma covalente, empleando protocolos verdes. Además, en este trabajo se demuestra por primera vez cómo los materiales basados en grafeno (GBM) se pueden comportar simultáneamente como matrices absorbentes de microondas y reactivos en modificaciones covalentes.<sup>120</sup>

### 3.5. Nanografenos híbridos conteniendo cajas moleculares

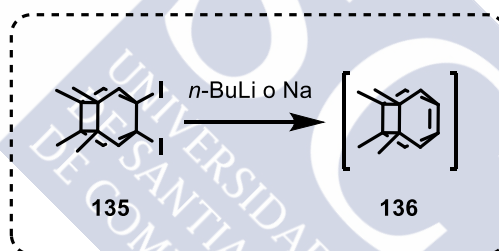
La modificación química del grafeno es un enfoque prometedor para manipular sus propiedades y amplificar las aplicaciones potenciales. En esta sección, nos planteamos la posibilidad de obtener nanografenos híbridos que presentasen tanto átomos de carbono sp<sup>2</sup> como sp<sup>3</sup>, concretamente en forma de cajas moleculares. Para ello, se

<sup>120</sup> Sulleiro, M. V.; Quiroga, S.; Peña, D.; Pérez, D. Guitián, E.; Criado, A.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2086.

<sup>121</sup> a) Ciesielski, A.; Samorì, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 381. b) Englert, J. M.; Dotzer, C.; Yang, G.; Schmid, M.; Papp, C.; Spiecker, E.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Gottfried, J. M.; Steinru, H. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 279.

puso a punto una reacción de cociclotrimerización entre arinos y alquenos piramidalizados, catalizada por paladio.

Los alquenos piramidalizados son alquenos en los que los dos átomos de carbono que forman el doble enlace no son coplanares con sus cuatro sustituyentes (**136**, Esquema 49). Las desviaciones de la planaridad para la gran mayoría de los átomos de carbono olefínicos son pequeñas. Sin embargo, cuando se encuentra un doble enlace carbono-carbono en las posiciones de cabeza de puente de una estructura policíclica, las desviaciones son mucho mayores.<sup>122</sup> Debido a esta geometría distorsionada, los alquenos piramidalizados tienen un corto tiempo de vida, son altamente reactivos<sup>123</sup> y tienen que prepararse *in situ* a partir de sus precursores (**135**, Esquema 49). Este tipo de comportamiento es similar al de los arinos, intermedios de reacción también extremadamente reactivos.<sup>12, 9</sup> Uno de los métodos más comunes para generar los alquenos piramidalizados es el tratamiento de los precursores diyodados con *n*-BuLi o sodio.<sup>124</sup>



**Esquema 49.** Derivado diyodado **135** precursor y su correspondiente alkeno piramidalizado **136**.

Hasta el momento, la química de los alquenos piramidalizados se ha centrado principalmente en cicloadiciones de Diels-Alder, dimerizaciones o reacciones de

<sup>122</sup> a) Borden, W. T. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1095. b) Vázquez, S.; Camps, P. *Tetrahedron* **2005**, 61, 5147. c) Gavriš, S. P. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 2173.

<sup>123</sup> a) Lukin, K.; Eaton, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7652. b) Dyker, G.; Koernig, J.; Jones, P. G.; Bubenitschek, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2502. c) Irngartinger, H.; Altreuther, A.; Sommerfeld, T.; Stojanik, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4059. d) Reinbold, J.; Sackers, E.; Oßwald, T.; Weber, K.; Weiler, A.; Voss, T.; Hunkler, D.; WGrth, J.; Knothe, L.; Sommer, F.; Morgner, N.; von Issendorff, B.; Prinzbach, H. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 509.

<sup>12</sup> a) Hoffman, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*. Academic Press, **1967**. b) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, 701. c) Sanz, R. *Org. Prep. Pro. Int.* **2008**, 40, 215. d) Wentrup, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 979. e) Tadross, P. M.; Stoltz, B. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3550. f) Bhunia A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3140. g) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3766.

<sup>9</sup> Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

<sup>124</sup> a) Rey-Carrizo, M.; Barniol-Xicota, M.; Font-Bardia, M.; Vázquez, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8195. b) Camps, P.; Fernández, J. A.; Vázquez, S.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4049. c) Camps, P.; Pujol, X.; Vázquez, S. *Org. Lett.* **2000**, 2, 4225.

acoplamiento cruzado entre dos alquenos diferentes.<sup>124</sup> Sin embargo, hasta el momento de comenzar este trabajo no se habían descrito reacciones de alquenos piramidalizados catalizadas por complejos metálicos. Por otro lado, se conocen algunos ejemplos de reacciones de cociclotrimerización entre arinos y alquenos convencionales catalizadas por complejos metálicos. El primer ejemplo fue descrito por Cheng y colaboradores, quienes utilizando alquenos bicíclicos y catalizadores de paladio, obtuvieron derivados de dihidrofenantreno.<sup>125</sup> En un trabajo posterior de nuestro grupo de investigación, se describió la cociclotrimerización entre arinos y alquenos electrofílicos mono- y disustituídos mediante catálisis de paladio y níquel.<sup>126</sup> Más recientemente, el grupo de investigación de Sato ha extendido la metodología de cotrimerización de arinos a los alquenos inactivados a través de la catálisis con níquel,<sup>127</sup> pero la reacción sólo es eficiente con algunos alquenos especialmente reactivos. Teniendo en cuenta la tensión de los alquenos piramidalizados, el objetivo de esta sección del capítulo II consistió en el estudio de las posibles reacciones de cociclotrimerización entre arinos y alquenos piramidalizados mediante catálisis metálica. Este trabajo se realizó en colaboración con el Dr. José Miguel Alonso y el grupo de los Prof. Pelayo Camps y Prof. Santiago Vázquez (Universidad de Barcelona), el cual nos proporcionó los precursores de los alquenos piramidalizados.

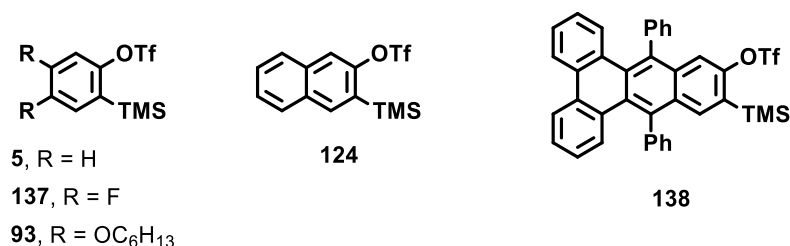
Primeramente, se estudió la reactividad de los precursores de alquenos piramidalizados con precursores de arino monocíclicos con diferente sustitución (dadores y atractores de electrones) como **5**, **137** y **93** (Esquema 50). A continuación, se extrapolaron las condiciones a las reacciones con precursores de arino policíclicos como **124** y **138**.

<sup>124</sup> a) Rey-Carrizo, M.; Barniol-Xicota, M.; Font-Bardia, M.; Vázquez, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8195. b) Camps, P.; Fernández, J. A.; Vázquez, S.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4049. c) Camps, P.; Pujol, X.; Vázquez, S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4225.

<sup>125</sup> Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8445.

<sup>126</sup> Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3347.

<sup>127</sup> Saito, N.; Shiotani, K.; Kinbara, A.; Sato, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 4284.

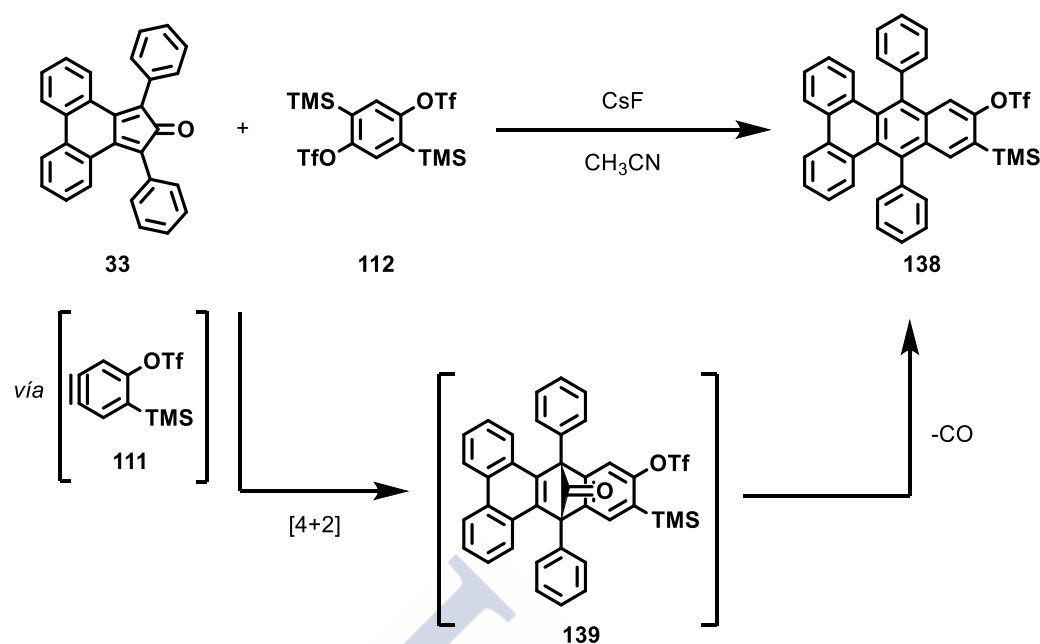


**Esquema 50.** Precursores de arino empleados en las cociclotrimerizaciones con alquenos piramidizados.

Las síntesis del precursor de arino **93** se ha discutido previamente en la página 76, y las síntesis de los precursores **5** y **124** en la página 92. El precursor difluorado **137** se obtuvo con un 70% de rendimiento siguiendo la misma metodología que la empleada para **5**.<sup>92, 109</sup> El triflato **138** se preparó mediante una reacción de cicloadición tipo Diels-Alder entre la dienona **33** y el arino **111**, como se muestra en el Esquema 51. En este caso la generación de un solo arino a partir del bistriflato **112**, precursor formal de un bisbencino, se realiza mediante el control de los equivalentes de fluoruro. Concretamente, se hizo reaccionar la dienona **33** con el triflato **112** en presencia de CsF (1.1 eq.), dando lugar al intermedio **139** que, tras una extrusión quelotrópica de CO evoluciona hacia el triflato **138** con un 58% de rendimiento. Cabe destacar que en este caso la extrusión de CO no es espontánea, y para que tuviese lugar las fracciones que contienen el intermedio **139** se calentaron en tetracloroetano a 170 °C.

<sup>92</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.

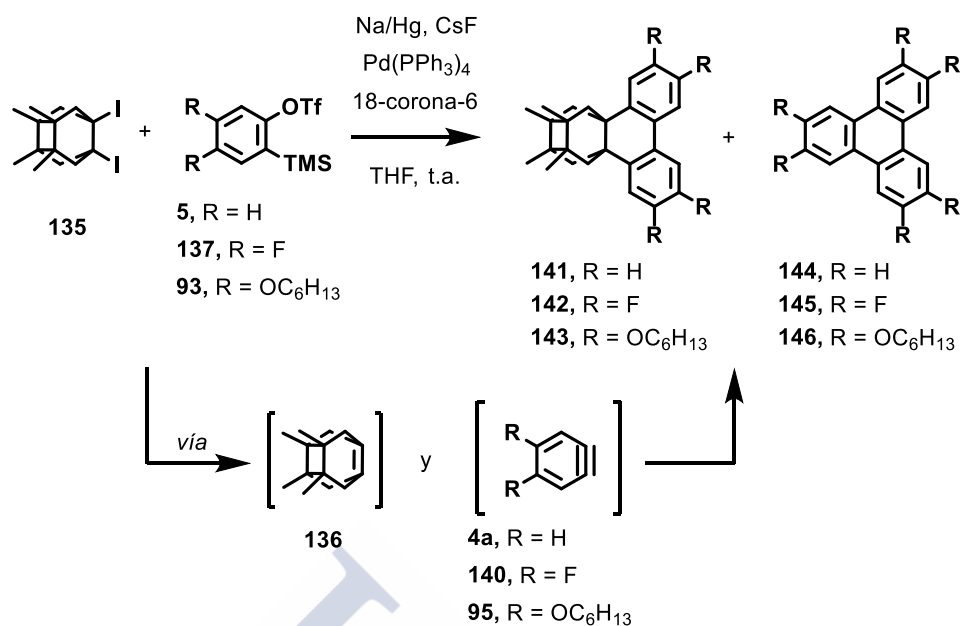
<sup>109</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

Esquema 51. Síntesis del triflato **138**.

A continuación, se realizó la reacción de cicloadición [2+2+2] de los arinos generados a partir de los triflatos **5**, **137** y **93** con el alqueno **136**, generado a partir del diiodo derivado **135**. El empleo de *n*-BuLi para la cociclotrimerización de **136** con arinos dio lugar a una mezcla compleja, por lo que se decidió utilizar sodio como reactivo para la generación del alqueno piramidalizado. Debido a la mayor facilidad para su manipulación, se empleó amalgama de sodio anhidra (Na/Hg) como fuente del metal.<sup>128</sup> De esta manera, por un lado el derivado diyodado **135** en presencia Na/Hg dio lugar *in situ* al alqueno piramidalizado **136**, mientras que los triflatos **5**, **137** y **93** en presencia del CsF generaron los arinos **4a**, **140** y **95** respectivamente (Esquema 52). La reacción de cicloadición [2+2+2] entre el alqueno **136** y los arinos tuvo lugar en presencia de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, obteniéndose los cotrimeros **141**, **142** y **143** con un 79, 53 y 42% de rendimiento, respectivamente (Esquema 52). Cabe destacar que en estas reacciones también se detectaron los homotrimeros **144**, **145** y **146** formados a partir de tres moléculas de los arinos **4a**, **140** y **95**, respectivamente. Los compuestos **144** y **145** se aislaron de la reacción con un 67% y 9% de rendimiento, respectivamente, calculados con respecto a los precursores de partida **4a** y **140**. En el caso de **146** sólo se detectó por <sup>1</sup>H-RMN aunque no se llegó a aislar.

<sup>128</sup> Alonso, J. M.; Quiroga, Q.; Codony, S.; Turcu, A. L.; Barniol-Xicota, M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vázquez, S.; Peña, D. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5996.

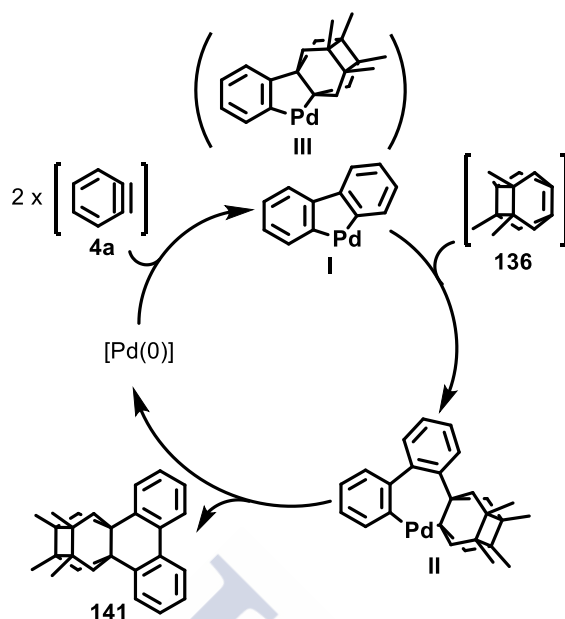




**Esquema 52.** Estudio de la reacción entre el alqueno piramidalizado **136** y los arinos **4a**, **140** y **95**.

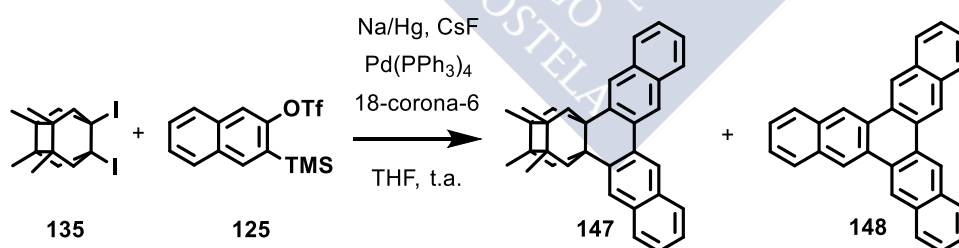
El mecanismo más probable para esta reacción estaría relacionado con los descritos para la cociclotrimerización de arinos y alquenos convencionales.<sup>129</sup> Una primera coordinación del complejo metálico con dos unidades de bencino (**4a**), seguida de un acoplamiento oxidativo, proporcionaría el metalaciclo **I** (Esquema 53). Entonces, la inserción de alqueno piramidalizado **136** en un enlace carbono-metal proporcionaría el metalacicloheptadieno **II**, que podría evolucionar a través de una eliminación reductora para producir el aducto **141** observado, regenerando la especie catalíticamente activa. Otra alternativa mecanística sería la formación del metalaciclo **III**, a partir de un arino **4a** y un alqueno **136**, seguido en este caso por la inserción de otra unidad de arino **4a** en un enlace C-Pd del metalaciclo **III**.

<sup>129</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Rec.* **2007**, 7, 326.



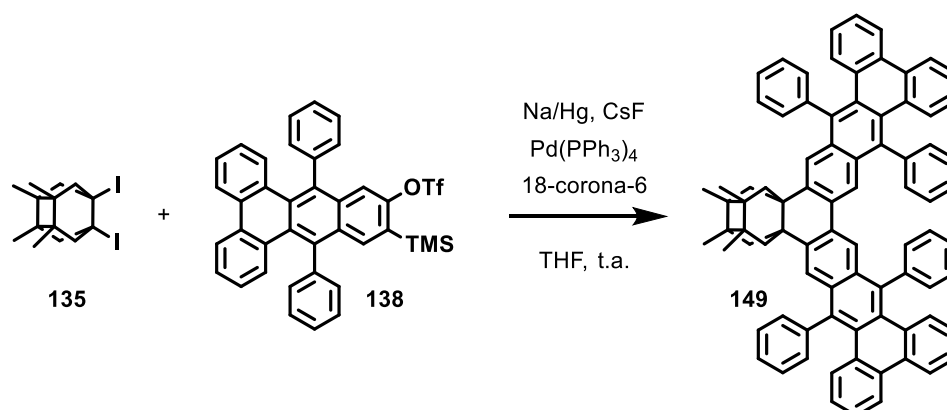
**Esquema 53.** Mecanismo de reacción propuesto para la cociclotrimerización entre el bencino **4a** y el alqueno piramidalizado **136**.

Una vez comprobado que la reacción era compatible con sustituyentes aceptores (F) y dadores (OR) en el arino, se decidió extrapolar las condiciones empleadas para preparar cotrímeros de mayor complejidad estructural. Concretamente, se sintetizó el cotrímero **147**, obtenido con un 57% de rendimiento mediante la reacción entre el derivado diyodado **135** y el triflato **125** (Esquema 54). Nuevamente, se aisló el correspondiente homotrímero como subproducto, el compuesto **148**.



**Esquema 54.** Obtención del cotrímero **147**.

Por último, se preparó el nanografeno híbrido **149** con un 15% de rendimiento a partir del derivado diyodado **135** y el triflato **138**. Aunque este rendimiento es relativamente bajo, se considera razonable debido a la dificultad para la purificación de **149** por su baja solubilidad en los disolventes comunes. Cabe destacar que el nanografeno **149** está formado por 14 anillos bencénicos y posee 82 átomos de carbono, 14 de ellos con hibridación  $sp^3$  (Esquema 55).



**Esquema 55.** Obtención del nanografeno híbrido **149**.

Cabe destacar que es la primera vez que se describe la reactividad de alquenos piramidalizados empleando catálisis de paladio.<sup>128</sup> Además, se abre la posibilidad de preparar nanografenos complejos combinando átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , lo que puede aportar materiales con nuevas propiedades.

<sup>128</sup> Alonso, J. M.; Quiroga, Q.; Codony, S.; Turcu, A. L.; Barniol-Xicota, M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vázquez, S.; Peña, D. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5996.



## 4. Conclusiones del capítulo II

En este capítulo se ha descrito la síntesis de diferentes estructuras de tipo grafeno mediante química en disolución. Por un lado, se han sintetizado dos nanografenos de elevada insolubilidad en disolventes orgánicos comunes: el hexabenzocoroneno extendido **72**, con 27 anillos *peri*-fusionados, y el dicoronileno **60**, con 15 anillos *peri*-fusionados. Además, se ha estudiado la reactividad del dicoronileno **60** con diferentes arinos, obteniendo benzoderivados sustituidos que presentan una mayor solubilidad.

Por otro lado, se ha preparado el nanografeno **75** de simetría trigonal mediante una cicloadición [2+2+2] catalizada por Pd. Cabe destacar que este compuesto es un potencial precursor de nanografenos porosos.

Además, se han preparado los anhídridos **76** y **77** precursores de arino en condiciones de irradiación por microondas, lo que ha permitido la funcionalización de grafeno. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo del grupo del Prof. Maurizio Prato (University of Trieste, Italia y CICbiomaGUNE, San Sebastián).

Por último, en este capítulo se ha desarrollado la cociclotrimerización de alquenos piramidalizados y arinos mediante catálisis de paladio. Gracias a la diversidad estructural de los arinos, esta metodología nos ha permitido sintetizar el nanografeno **149**, que contiene en su estructura una caja molecular con hibridación  $sp^3$ . Este trabajo se ha realizado en colaboración con el Dr. José Miguel Alonso y el grupo de los Prof. Pelayo Camps y Prof. Santiago Vázquez.





## **CAPÍTULO III**

### **HPAs como patrones moleculares**





## CAPÍTULO III: HPAs como patrones moleculares

### 1. Antecedentes

#### 1.1. Pirólisis del *n*-decano

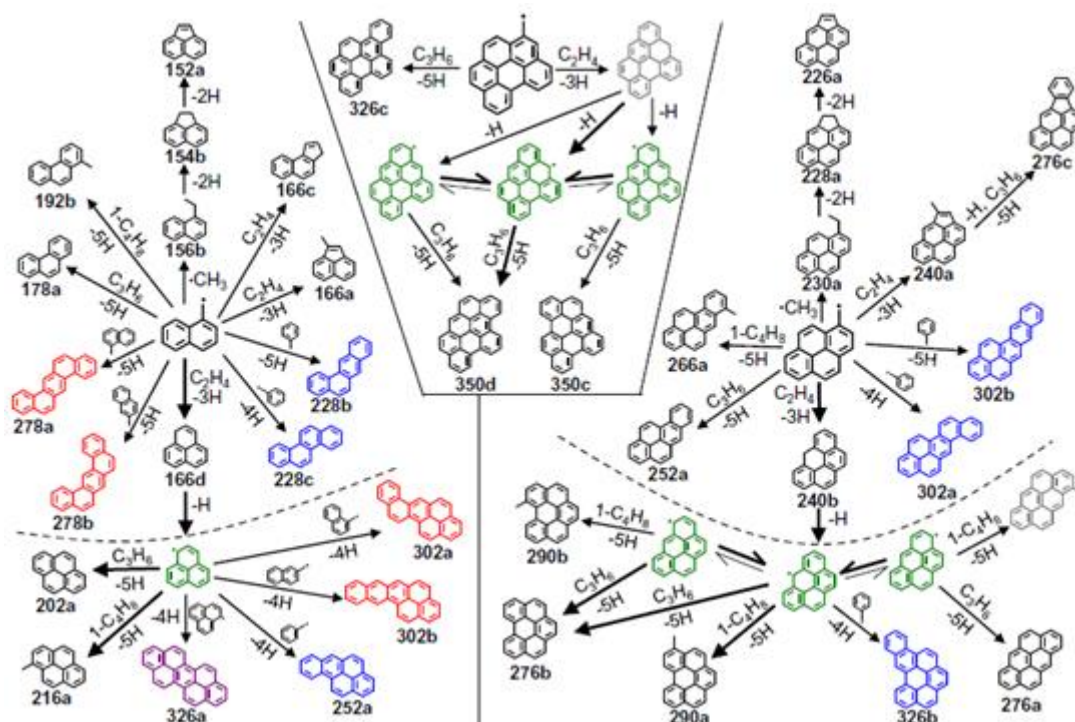
Los HPAs sometidos a elevadas temperaturas y presiones pueden dar lugar a la formación de sólidos carbonáceos. Cuando este tipo de procesos tiene lugar en los motores de aviones a reacción, puede ocasionar la obstrucción de los inyectores de combustible, poniendo en peligro la seguridad de las aeronaves. En consecuencia, es necesario llevar a cabo estudios que permitan minimizar estos procesos indeseados.<sup>130</sup> Concretamente, en futuras aeronaves de alta velocidad, se espera que los combustibles soporten temperaturas y presiones de hasta 700 °C y 130 atm en las líneas de combustible y en el sistema de inyección, donde los tiempos de residencia pueden ser del orden de minutos.<sup>131</sup> Dichas condiciones supercríticas provocarán que el combustible experimente reacciones pirolíticas, que pueden conducir a la formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos, precursores de sólidos de tipo hollín que pueden atascar los componentes de la aeronave y del motor.

Para estudiar este proceso, el grupo de la Prof<sup>a</sup>. Mary Wornat (Universidad Estatal de Luisiana), simula las condiciones de pre-combustión de combustibles de aviones a reacción mediante experimentos de pirólisis supercrítica del *n*-decano,<sup>132</sup> un alcano componente de estos combustibles cuya temperatura crítica es de 344.5 °C y presión crítica de 20.7 atm. En las condiciones típicas de formación de hollín, los experimentos se llevan a cabo a 570 °C, 94.6 atm y 133 s de permanencia en un reactor isotérmico de flujo de acero inoxidable revestido de sílice. A continuación, se realiza un análisis detallado de la composición de los productos de dicha pirólisis, mayoritariamente HPAs, empleando cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) con un detector ultravioleta-visible (UV *diode-array*) e identificación mediante espectrometría de masas (MS). A partir de los HPAs detectados es posible proponer los mecanismos de formación de HPAs en estas condiciones pirolíticas (Figura 46).

<sup>130</sup> a) Edwards, T.; Zabarnick, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 3117. b) Heneghan, S. P.; Zabarnick, S.; Ballal, D. R.; Harrison, W. E. *J. Energy Res. Technol.* **1996**, 118, 170. c) Doungthip, T.; Ervin, J. S.; Williams, T. F.; Bento, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 5856.

<sup>131</sup> Edwards, T. *Combust. Sci. Technol.* **2006**, 178, 307.

<sup>132</sup> Kalpathy, S. V.; Poddar, N. B.; Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Proc. Combust. Inst.* **2015**, 35, 1833.



**Figura 46.** Ejemplo de mecanismos propuestos para la formación de HPAs durante la pirólisis de *n*-decano.<sup>132</sup>

Estas propuestas mecanísticas dependen en gran medida de la capacidad de identificación de los diferentes HPAs en los sólidos producidos durante la pirólisis. Pero estos sólidos consisten en mezclas muy complejas de moléculas aromáticas presentes en cantidades muy pequeñas y, por tanto, para el análisis mediante HPLC es necesaria la comparación con patrones moleculares previamente sintetizados. Sin embargo, la elección de las moléculas que deben sintetizarse para ser usadas como patrones en la caracterización de una mezcla con componentes desconocidos es un desafío y, a menudo se basa únicamente en la intuición química. La situación se complica especialmente con las fracciones pesadas, ya que el número posible de isómeros de HPAs aumenta significativamente al aumentar el peso molecular. Concretamente, en la pirólisis de *n*-decano, el número limitado de patrones de referencia para HPAs de más de 5 anillos bencénicos es un obstáculo importante en la caracterización de los residuos.

<sup>132</sup> Kalpathy, S. V.; Poddar, N. B.; Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Proc. Combust. Inst.* **2015**, 35, 1833.

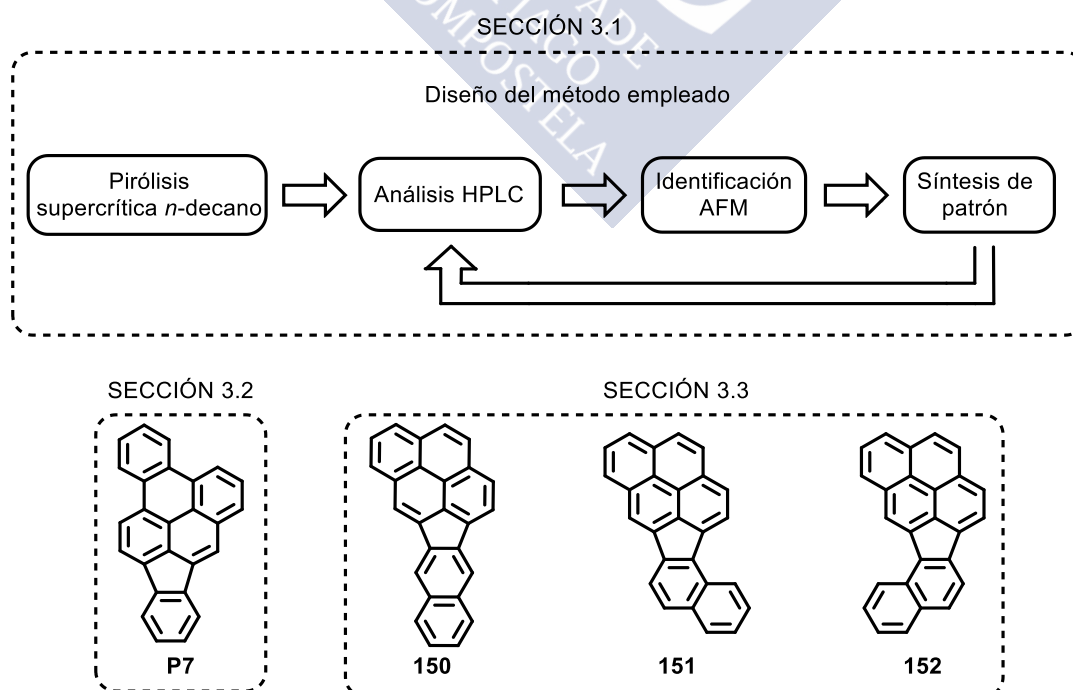
## 2. Objetivos específicos del capítulo III

El objetivo principal de este capítulo es el desarrollo de un método multidisciplinar para la identificación de nuevos patrones moleculares que puedan ser empleados en el estudio de la pirólisis del *n*-decano. Este capítulo está dividido en tres secciones.

En la sección 3.1 se describirá el **método que permite la detección de nuevos HPAs presentes en los residuos producidos durante la pirólisis de hidrocarburos**. Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se identificarán nuevas moléculas presentes en las mezclas, que serán sintetizadas y empleadas como patrones para el análisis mediante la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). El diseño de este método se realizó en colaboración con el grupo de la Prof<sup>a</sup>. Mary Wornat (Universidad Estatal de Luisiana) y el grupo del Dr. Leo Gross (IBM-Research Zúrich).

En la sección 3.2 se discutirá la ruta sintética llevada a cabo para la obtención del **benzoindenopireno P7**, el HPA detectado mediante AFM en la pirólisis del *n*-decano, y empleado posteriormente como patrón de HPLC.

En la sección 3.3 se comentará la síntesis de tres nuevos miembros de la familia de los **benzoindenopirenos 150, 151 y 152**, que puedan ser empleados como nuevos patrones moleculares para el análisis de los residuos de la pirólisis de hidrocarburos.





### 3. Discusión de resultados del capítulo III

#### 3.1. Desarrollo de un método para la identificación de nuevos patrones moleculares para el análisis de los productos de la pirólisis de hidrocarburos

Como se ha comentado en los antecedentes, la elección de estructuras para ser sintetizadas y empleadas como patrones en el análisis de mezclas moleculares es un proceso básicamente intuitivo. Por ello, en el marco de una colaboración con el grupo de la Prof<sup>a</sup>. Mary Wornat (Universidad Estatal de Luisiana) y el grupo del Dr. Leo Gross (IBM-Research Zúrich) decidimos desarrollar un método que facilitase la identificación de nuevos patrones moleculares. Este método supondría cuatro pasos que se mencionan a continuación. En primer lugar, el grupo de Luisiana realizaría experimentos de pirólisis supercrítica del *n*-decano (para condiciones, ver página 107) y mediante HPLC/UV/MS se analizaría la composición del hollín obtenido como residuo en dicha pirólisis. A continuación, el grupo de IBM estudiaría mediante AFM las diferentes fracciones obtenidas del análisis por HPLC en busca de estructuras no detectadas anteriormente en los residuos. Una vez identificadas nuevas estructuras, nuestro grupo de investigación diseñaría una ruta sintética para obtener este nuevo patrón molecular y lo sintetizaría. Finalmente, esta molécula sería proporcionada al grupo de Louisiana para ser empleada como patrón molecular en los análisis de HPLC.

La propuesta de este método se basa en los recientes avances en la técnica de AFM para el estudio de moléculas planas con resolución atómica. Como se ha comentado anteriormente, se ha demostrado que mediante AFM con puntas funcionalizadas es posible identificar moléculas individuales<sup>10, 27, 28, 29, 133</sup> (ver apartado 1.2 de la

<sup>10</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 9150.

<sup>27</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110

<sup>28</sup> Gross, L.; Schuler, B.; Pavlicek, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888.

<sup>29</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326.

<sup>133</sup> a) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Meyer, G.; Ebel, R.; Abdel-Mageed, W. M.; Jaspars, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 821. b) Hanssen, K. O.; Schuler, B.; Williams, A.; Demissie, T. B.; Hansen, E.; Andersen, J. H.; Svenson, J.; Blinov, K.; Repisky, M.; Mohn, F.; Meyer, G.; Svendsen, J. S.; Ruud, R.; Elyashberg, M.; Gross, L.; Jaspars, M.; Isaksson, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12238.

introducción general, página 11) y, por lo tanto, las mezclas se pueden estudiar molécula a molécula.<sup>134</sup> Un ejemplo reciente es el descrito en una colaboración entre IBM y nuestro grupo de investigación en el que se analizaron diferentes asfaltenos mediante AFM, identificándose moléculas individuales.<sup>135</sup> Empleando la misma técnica de AFM, el grupo de IBM analizó dos de las fracciones de la pirólisis de *n*-decano obtenidas por el grupo de la Prof<sup>a</sup>. Wornat. Concretamente, una de esas fracciones, denominada fracción P, estaba compuesta por HPAs de más de 5 anillos. Esta es una de las 15 fracciones que se recogen de la cromatografía HPLC en fase normal del residuo de la pirolisis.<sup>136</sup> En la Figura 47a se muestran las imágenes de AFM de algunas moléculas identificadas en la fracción P. Las medidas fueron realizadas mediante AFM con la punta funcionalizada con CO sobre una bicapa de NaCl en Cu(111). En la Figura 47b se muestran las estructuras moleculares propuestas a partir de las imágenes AFM: benzo[*b*]fluoranteno (**P1**), 7H-benzo[*hi*]criseno (**P2**), benzo[*ghi*]perileno (**P3**), 1-metilbenzo[*ghi*]perileno (**P4**), 1-metilnafto[2,1-*a*]pireno (**P5**), rubiceno (**P6**) benz[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**P7**) y dihidrociclopenta[5,6]acenafto[1,2-*a*]pireno (**P8**).

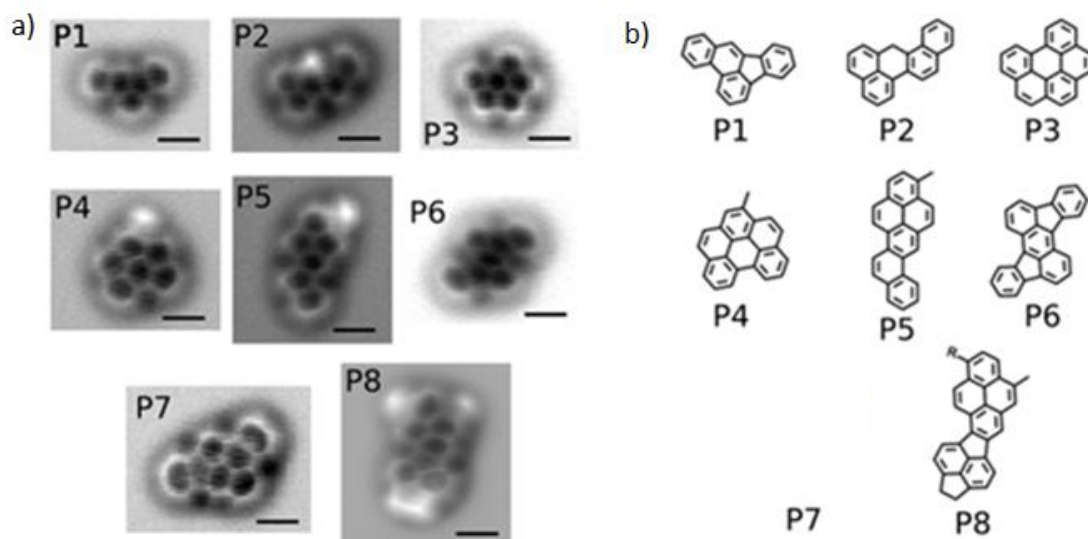
---

<sup>134</sup> a) Oteyza, D. G.; Gorman, P.; Chen, Y. C.; Wickenburg, S.; Riss, A.; Mowbray, D. J.; Etkin, G.; Pedramrazi, Z.; Tsai, H. Z.; Rubio, A.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R. *Science* **2013**, *340*, 1434. b) Stetsovych, O.; Švec, M.; Vacek, J.; Chocholoušová, J. V.; Jancark, A.; Rybáček, J.; Kosmider, K.; Stará, I. G.; Jelnek, P.; Stary, I. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 213. c) Riss, A.; Paz, A. P.; Wickenburg, S.; Tsai, H. Z.; Oteyza, D. G.; Bradley, A. J.; Ugeda, M. M.; Gorman, P.; Jung, H. S.; Crommie, M. F.; Rubio, A.; Fischer, F. R. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 678. d) Kawai, S.; Haapasilta, V.; Lindner, B. D.; Tahara, K.; Spijker, P.; Buitendijk, J. A.; Pawlak, R.; Meier, T.; Tobe, Y.; Foster, A. S.; Meyer, E. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12711.

<sup>135</sup> Schuler, B.; Meyer, G.; Peña, D.; Mullins, O.; Gross, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9870.

<sup>136</sup> a) Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1321. b) Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4517.



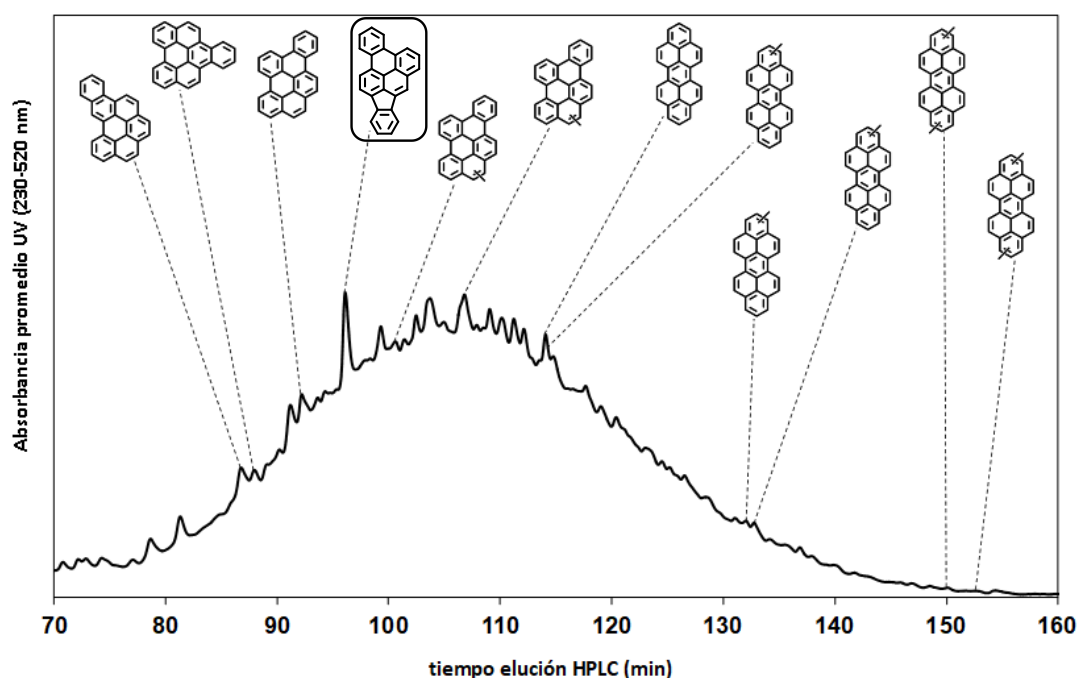


**Figura 47.** Productos obtenidos en la fracción P de la pirólisis del *n*-decano e identificados mediante AFM.

De los ocho HPAs mostrados en la Figura 47, cinco son no sustituidos (**P1**, **P2**, **P3**, **P6** y **P7**) y tres se encuentran metilados (**P4**, **P5** y **P8**). Por otro lado, estos ocho HPAs se pueden clasificar en tres clases estructurales principales: aquellos formados únicamente por anillos bencénicos (**P3**, **P4** y **P5**), los derivados del benzofluoranteno (**P1**, **P6**, **P7** y **P8**) y un derivado del benzofenaleno (**P2**). Estas estructuras son consistentes con análisis previos de HPLC/UV/MS de los productos de pirólisis supercrítica de *n*-decano.<sup>136</sup> De estos compuestos, cuatro (**P1**, **P3**, **P4** y **P5**) habían sido detectados previamente en la pirólisis de hidrocarburos, mientras los otros cuatro nunca habían sido detectados. De estos, se conocen estándares de dos de ellos (**P2** y **P6**), mientras que otros dos (**P7** y **P8**) nunca habían sido descritos o sintetizados. Por ello, centramos nuestra atención en el benzo[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**P7**, Figura 47), un HPA de siete anillos y fórmula molecular  $C_{26}H_{14}$ , que procedimos a preparar como se describe en la sección 3.2.

Una vez sintetizado el nuevo HPA, **P7**, una muestra fue enviada al grupo de la Prof<sup>a</sup>. Wornat para su empleo como patrón de referencia en análisis por HPLC. Los resultados revelaron que **P7** también eluye en otras fracciones de la pirólisis de *n*-decano, y de hecho es responsable del pico mayoritario no identificado de la Fracción F, formada mayoritariamente por HPAs de siete anillos (Figura 48, tiempo de elución 96.1 min). Los otros 11 HPAs del cromatograma habían sido identificados previamente.<sup>136a</sup>

<sup>136</sup> a) Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Energy Fuels* **2013**, 27, 1321. b) Bagley, S. P.; Wornat, M. J. *Energy Fuels* **2011**, 25, 4517.

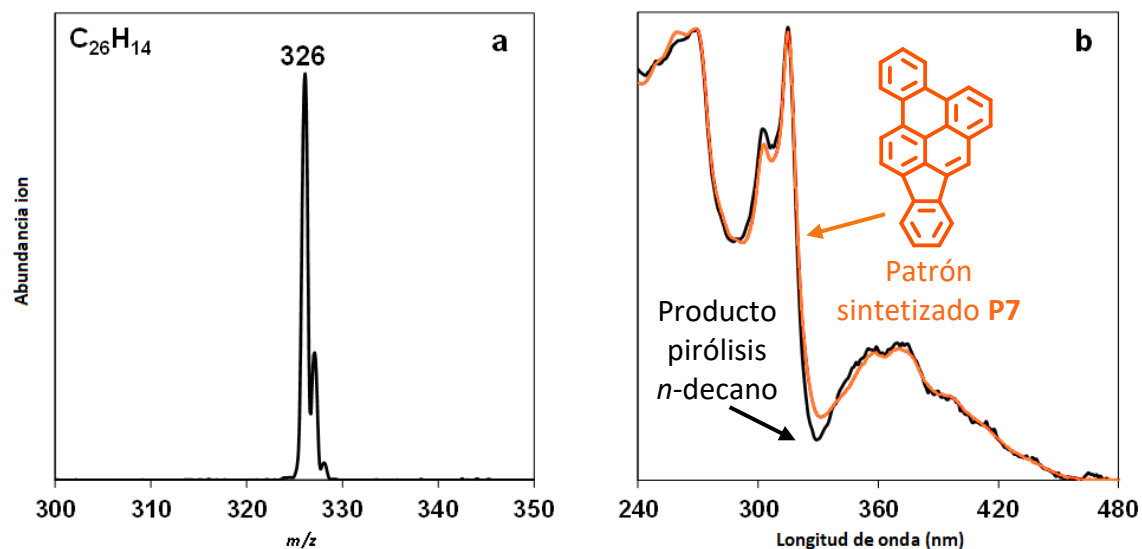


**Figura 48.** Cromatograma de HPLC en fase reversa de la fracción F de los productos de la pirólisis de *n*-decano a 570 °C, 94.6 atm, y 133 s de residencia.

En la Figura 49a se muestra el espectro de masas del producto de pirólisis que eluye a 96.1 min en la Figura 48, y que se corresponde con el peso molecular del  $C_{26}H_{14}$ . La Figura 49b muestra el espectro UV de este producto (en negro), junto con el del patrón sintetizado de benzo[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**P7**, en naranja). Como se observa, existe una excelente concordancia entre los espectros UV del producto de la pirólisis y el patrón, que permite realizar la identificación inequívoca de **P7** como producto de la pirólisis supercrítica de *n*-decano. La disponibilidad del patrón permitió la cuantificación de **P7** en los productos de la pirólisis, revelando que representa el 5.9% de la masa de la Fracción F, lo cual es equivalente a 0.267  $\mu\text{g}$  del compuesto **P7** por g de *n*-decano alimentado al reactor.<sup>137</sup>

<sup>137</sup> Fatayer, S.; Poddar, N. B.; Quiroga, S.; Schulz, F.; Schuler, B.; Kalpathy, S. V.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D.; Wornat, M. J.; Gross, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8156.



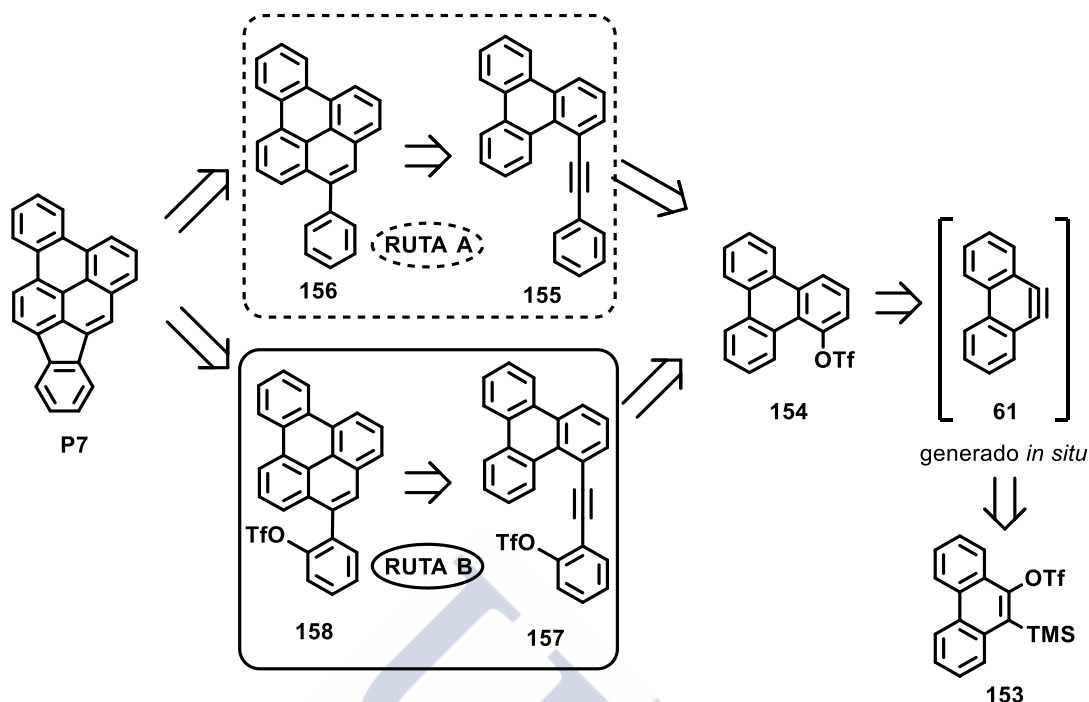


**Figura 49.** a) Espectro de masas del producto de la pirólisis del *n*-decano que eluye a 96.1 min. b) Espectro de absorción UV, en negro corresponde con el producto de pirólisis y en naranja con el patrón sintetizado P7.

### 3.2. Síntesis de benzo[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (P7)

Como se indicó en la sección anterior, una vez identificado el benzoindenopireno **P7** mediante AFM, decidimos abordar su síntesis. Se plantearon dos rutas retrosintéticas (Esquema 56), ambas partiendo del triflato **153**, precursor del fenantrino **61**, el cual fue preparado empleando procedimientos descritos previamente por nuestro grupo.<sup>94</sup>

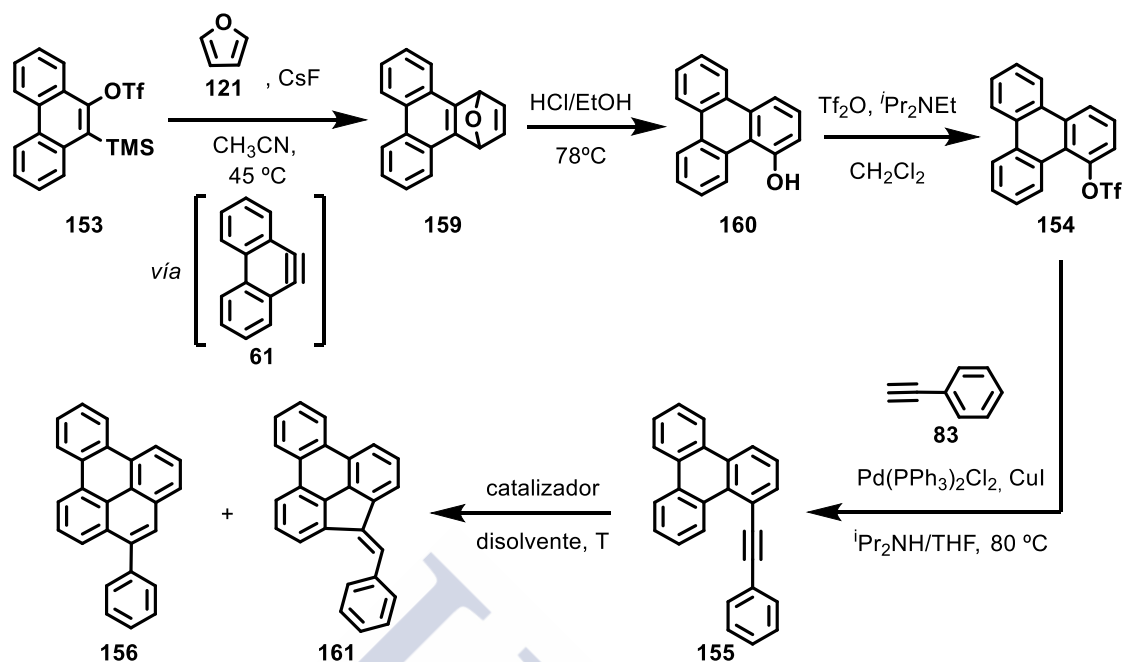
<sup>94</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1629.



**Esquema 56.** Rutas retrosintéticas planteadas para la síntesis del benzoindenopireno **P7**.

### 3.2.1. Ruta A para la síntesis del patrón molecular **P7**

La primera ruta planteada es la descrita en el Esquema 56 como **ruta A**. En primer lugar, se realizó una cicloadición [4+2] entre el fenantrino **61**, generado a partir del triflato **153**, y el furano **121**, para dar lugar al epóxido **159** con un 82% de rendimiento (Esquema 57). La apertura cuantitativa de **159** en condiciones ácidas dio lugar al alcohol **160**, que se trató con anhídrido triflico para obtener el triflato **154** con un 79% de rendimiento. A continuación, se llevó a cabo un acoplamiento cruzado C-C catalizado por paladio entre el triflato **154** y el fenilacetileno (**83**), obteniéndose el alquino **155** con un 95% de rendimiento.



Esquema 57. Ruta sintética para la obtención del benzopireno **156**.

El siguiente paso consistió en la ciclación intramolecular del alquino **155** con el objetivo de obtener el benzopireno **156**.<sup>138</sup> En este caso son posibles dos geometrías de ciclación, las denominadas *6-endo-dig* para formar **156** o la *5-exo-dig* para formar **161** (Esquema 57).<sup>139</sup> Se estudiaron diferentes condiciones y catalizadores para optimizar esta ciclación hacia el producto **156**, como se muestra en la Tabla 5. Cabe destacar la necesidad de empleo de un catalizador, ya que la ciclación térmica indicada en las entradas 1 y 2 no tuvo lugar. Se probaron por tanto diferentes catalizadores de Au (entradas 3 y 4) y Ru (entrada 5), pero no dieron lugar al aislamiento de los productos esperados, recuperándose el material de partida **155** sin reaccionar. Sin embargo, mediante el empleo de catálisis de Pt (entradas 6 y 7) sí se obtuvieron los productos **156** y **161**. En las condiciones óptimas (entrada 7) se empleó  $\text{PtCl}_2$  como catalizador y tolueno como disolvente a 100 °C en un tubo sellado, dando lugar a los isómeros **156** y **161** con un 70% de rendimiento, en una proporción 2:1, respectivamente. Cabe destacar que la temperatura es un factor determinante de la reacción, pues empleando las mismas

<sup>138</sup> a) Wu, D.; Zhang, H.; Liang, J.; Ge, H.; Chi, C.; Wu, J.; Liu, S. H.; Yin, J. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 11319. b) Fürstner, A.; Mamane, V. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6264. c) Hertz, V. M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5240. d) Shen, H.-C.; Tang, J.-M.; Chang, H.-K.; Yang, C.-W.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10113. e) Fürstner, A.; Davies, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15024.

<sup>139</sup> a) Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734. b) Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5809.

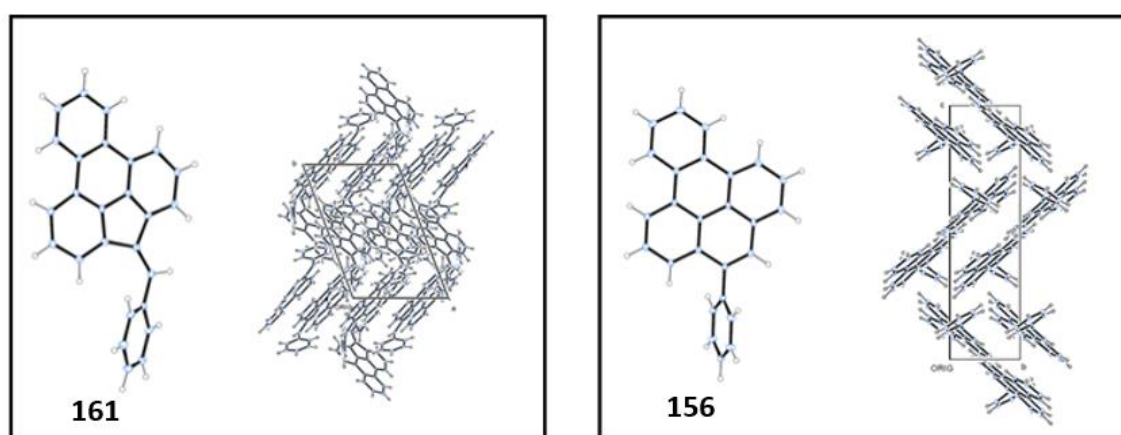
condiciones a 80 °C la reacción no tuvo lugar (entrada 8). Curiosamente, empleando PdCl<sub>2</sub> en lugar de PtCl<sub>2</sub> (entrada 9) se obtuvo la mezcla **156:161** con un 40% de rendimientos, pero siendo **161** el producto mayoritario (relación 1:2).

**Tabla 5.** Estudio de la ciclación intramolecular de **155** (Esquema 56).

Entrada	Catalizador	Disolvente	T/°C	η/%	156:161
1	-	tolueno	110	-	-
2	-	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	190	-	-
3	AuCl <sub>3</sub>	tolueno	110	-	-
4	Au(PPh <sub>3</sub> )Cl	tolueno	110	-	-
5	RuCl <sub>3</sub>	tolueno	110	-	-
6	PtCl <sub>2</sub>	tolueno	110	57	1.2:1
<b>7</b>	<b>PtCl<sub>2</sub></b>	<b>tolueno*</b>	<b>110</b>	<b>70</b>	<b>2:1</b>
8	PtCl <sub>2</sub>	tolueno	80	-	-
9	PdCl <sub>2</sub>	tolueno	110	40	1:2

\*Reacción realizada en tubo sellado.

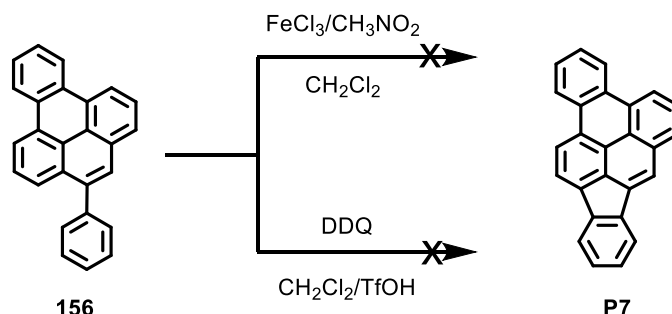
Una vez separados los dos isómeros **161** y **156** por columna cromatográfica, se obtuvieron cristales susceptibles de difracción por rayos X, lo que permitió su identificación incuestionable (Figura 50).



**Figura 50.** Difracción de rayos X de los compuestos **161** y **156**.

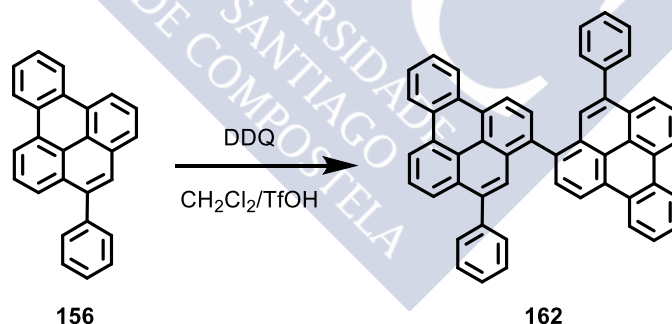
Siguiendo la **ruta A** del Esquema 56, el último paso para la síntesis del benzoindenopireno **P7** consistiría en una ciclodeshidrogenación intramolecular para

formar el anillo de cinco miembros. Sin embargo, las condiciones típicas para esta reacción,<sup>140</sup> mostradas en el Esquema 58, no condujeron a la formación del compuesto **P7**.



**Esquema 58.** Ensayos de ciclodeshidrogenación intramolecular de **156**.

En el caso del empleo de  $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se recuperó el material de partida **156** sin reaccionar. Curiosamente, aunque el empleo de DDQ y TfOH en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  no condujo a la formación de **P7**, se produjo la dimerización selectiva de **156**, obteniéndose el compuesto **162** con un 40% de rendimiento (Esquema 59). La caracterización de este compuesto se confirmó mediante difracción de rayos X de cristales obtenidos de disoluciones en mezclas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y hexano (Figura 51).



**Esquema 59.** Dimerización de **156**.

<sup>140</sup> a) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424. b) Simpson, C. D.; Mattersteig, G.; Martin, K.; Gherghel, L.; Bauer, R. E.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139. c) Zhi, L.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472. d) Li, G.; Yoon, K.-Y.; Zhong, X.; Zhu, X.; Dong, G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9116. e) Scholl, R.; Seer, C.; Weitzenböck, R. *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2202.

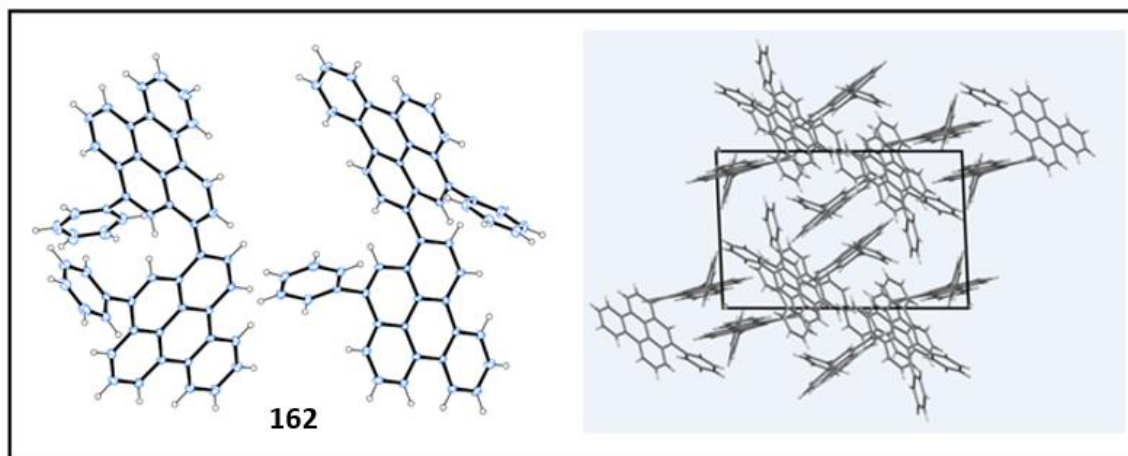
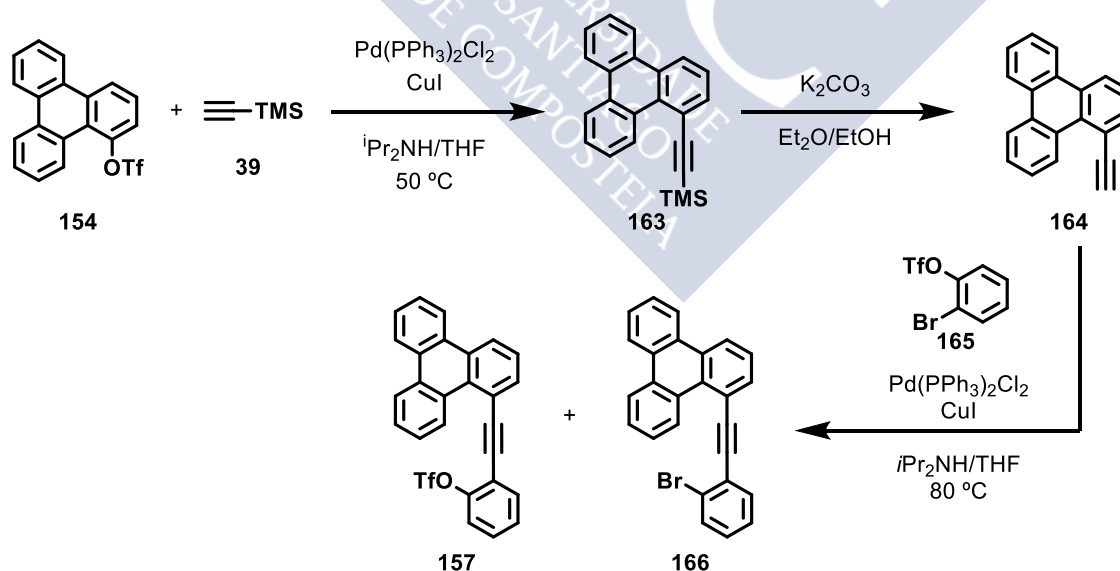


Figura 51. Estructura rayos X del compuesto **162**.

### 3.2.2. Ruta B para la síntesis del patrón molecular P7

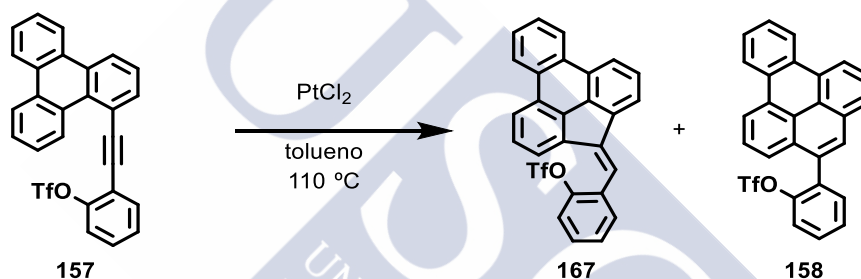
Dada la problemática para obtener el benzoindenopireno **P7** mediante la **ruta A** (Esquema 56), se planteó la ruta alternativa **B** en la que la ciclación intramolecular estuviera favorecida por la presencia de un sustituyente. Para ello se decidió sintetizar el compuesto **157**, con un grupo trifluorometanosulfonato que activase la posición que interviene en la ciclación final.<sup>141</sup> Los detalles de esta **ruta B** para la síntesis de **157** se muestran a continuación en el Esquema 60.



Esquema 60. Síntesis del compuesto **157** siguiendo la **ruta B**.

<sup>141</sup> Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1415.

El triflato **154** se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (Esquema 57, página 117). El siguiente paso consistió en el acoplamiento cruzado catalizado por paladio de tipo Sonogashira entre **154** y el alquino **39**, dando lugar al compuesto **163** con un 95% de rendimiento. A continuación, la desprotección del grupo trimetilsililo con  $K_2CO_3$  dió lugar al alquino terminal **164** con un 76% de rendimiento. A continuación, se realizó un nuevo acoplamiento de Sonogashira entre el alquino **164** y el triflato **165**, obteniéndose el compuesto **157** con un 48% de rendimiento. Cabe mencionar que en esta reacción se obtuvo como subproducto el compuesto **166** con un 2% de rendimiento. A continuación, se procedió a la ciclación del alquino **157** mediante catálisis de platino (Esquema 61),<sup>138</sup> obteniéndose los isómeros **167** y **158** con un 49 y un 41% de rendimiento, respectivamente.



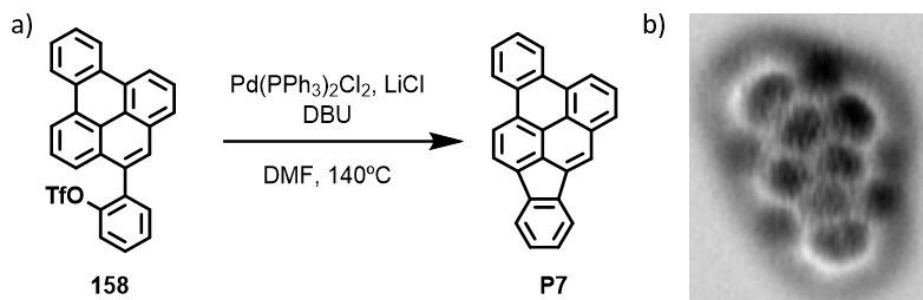
**Esquema 61.** Ciclación intramolecular catalizada por  $PtCl_2$  del alquino **157**.

El último paso consistió en la ciclación intramolecular catalizada por paladio del triflato **158**.<sup>141</sup> Concretamente, el calentamiento de **158** en DMF a 140 °C en presencia de LiCl, DBU y  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  dio lugar al benzoindenopireno **P7** con un 55% de rendimiento (Esquema 62). Este compuesto, además de ser caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales (RMN, EM, UV) fue estudiado en IBM mediante AFM con resolución submolecular, confirmando definitivamente la estructura propuesta.

<sup>138</sup> a) Wu, D.; Zhang, H.; Liang, J.; Ge, H.; Chi, C.; Wu, J.; Liu, S. H.; Yin, J. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 11319. b) Fürstner, A.; Mamane, V. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6264. c) Hertz, V. M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5240. d) Shen, H.-C.; Tang, J.-M.; Chang, H.-K.; Yang, C.-W.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10113. e) Fürstner, A.; Davies, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15024.

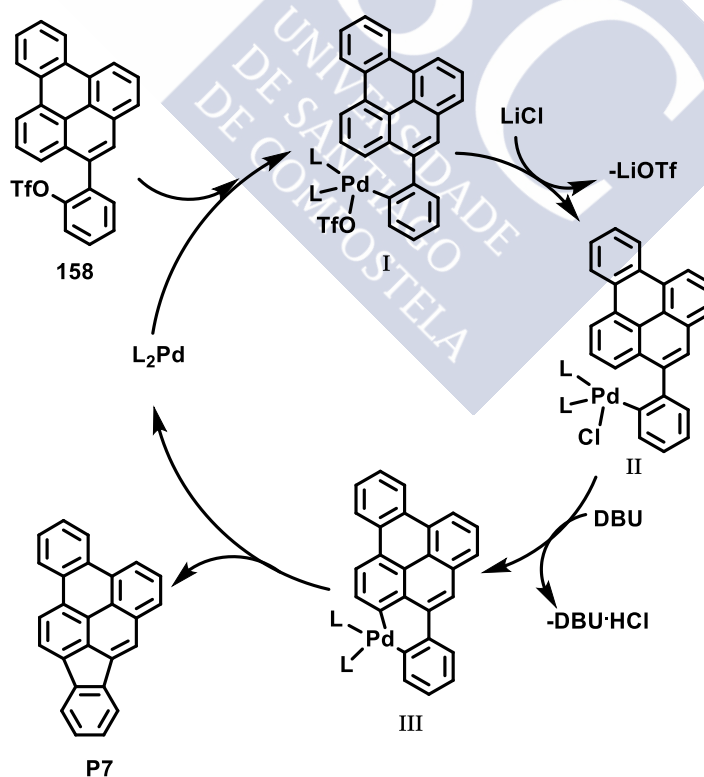
<sup>141</sup> Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1415.





**Esquema 62.** a) Ciclación intramolecular catalizada por paladio del triflato **158**. b) Imagen obtenida de **P7** mediante AFM con la punta funcionalizada con CO sobre una bicapa de NaCl/Cu(111), en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y a 5 K.<sup>137</sup>

El mecanismo propuesto por Rice y Cai<sup>141</sup> para este tipo de ciclaciones intramoleculares se describe en la Figura 52. En el medio de reacción se generan especies de Pd(0) que reaccionan con el triflato **158** y producen una adición oxidante para dar lugar al intermedio **I**. En presencia de LiCl se produce el intercambio del triflato para formar el intermedio **II** que, en presencia de una base (DBU) evoluciona formando el metalacido **III**. Finalmente, la eliminación reductora daría lugar a la especie catalítica PdL<sub>2</sub> y el producto ciclado **P7**.



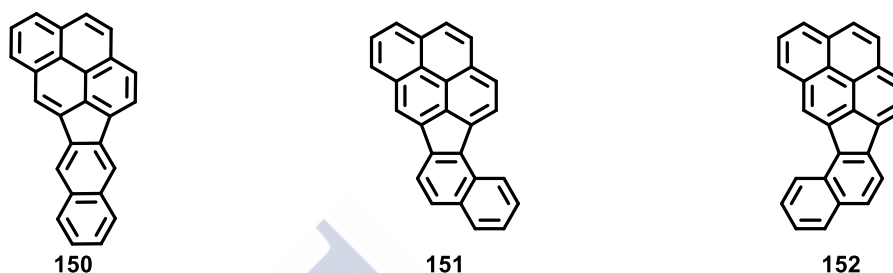
**Figura 52.** Mecanismo de la ciclación intramolecular de **158** catalizada por paladio.

<sup>137</sup> Fatayer, S.; Poddar, N. B.; Quiroga, S.; Schulz, F.; Schuler, B.; Kalpathy, S. V.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D.; Wornat, M. J.; Gross, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8156.



### 3.3. Síntesis de tres nuevos benzoindenopirenos, 150, 151 y 152

A raíz de la identificación del benzoindenopireno **P7** como producto de la pirólisis del *n*-decano, nos planteamos la posibilidad de sintetizar otros isómeros que pudiesen ser empleados como patrones moleculares. Concretamente, se decidió sintetizar los benzoindenopirenos **150**, **151** y **152**, mostrados en el Esquema 63.

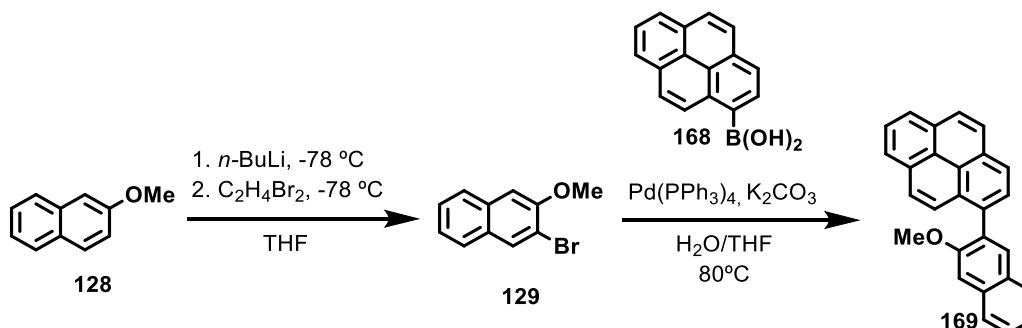


**Esquema 63.** Otros benzoindenopirenos sintetizados: benzo[5,6]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**150**), benzo[6,7]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**151**) y benzo[4,5]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**152**).

Se explican a continuación las rutas sintéticas seguidas para la preparación de estos compuestos.

#### 3.3.1. Preparación del benzo[5,6]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**150**)

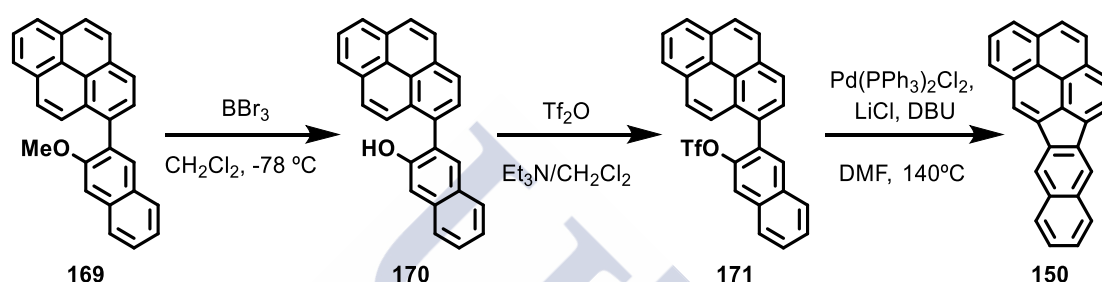
La ruta sintética empleada para la obtención del benzopireno **150** comenzó con la obtención del bromometoxinaftaleno **129**, sintetizado con un 95% de rendimiento mediante el tratamiento de **128** con *n*-BuLi y dibromoetano.<sup>119</sup> A continuación, se llevó a cabo una reacción de tipo Suzuki catalizada por paladio entre el compuesto **129** y el ácido 1-pirenilborónico (**168**), dando lugar a la formación de **169** con un 93% de rendimiento (Esquema 64).



**Esquema 64.** Síntesis de **169**.

<sup>119</sup> Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5892.

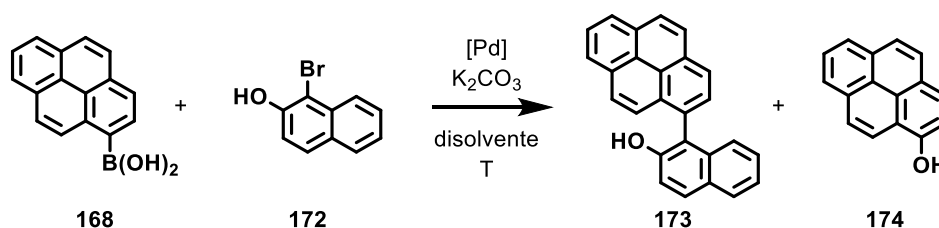
El tratamiento del derivado **169** con tribromuro de boro en diclorometano nos permitió desproteger el grupo metoxilo, proporcionando el alcohol **170** con un 77% de rendimiento. Este compuesto se hizo reaccionar con anhídrido triflico en presencia de trietilamina, lo que condujo a la formación del triflato **171** con un 80% de rendimiento. Por último, se realizó la ciclación intramolecular de **171** catalizada por paladio y en presencia de LiCl y DBU en DMF, obteniéndose el benzopireno **150** con un 66% de rendimiento (Esquema 65).



Esquema 65. Síntesis de **150**.

### 3.3.2. Preparación del benzo[6,7]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**151**)

Para la síntesis del benzoindenopireno **151** se comenzó con una reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki catalizada por paladio entre el ácido 1-pirenilborónico (**168**) y el derivado de bromonaftaleno **172** (Tabla 6). En primer lugar, se emplearon las condiciones descritas anteriormente para la síntesis del benzoindenopireno **150**: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador en una mezcla 1:1 de H<sub>2</sub>O/THF como disolvente a 80 °C. Sin embargo, no se obtuvo el producto **173** (entrada 1, Tabla 6).

**Tabla 6.** Optimización de la reacción de Suzuki para la síntesis de **173**.

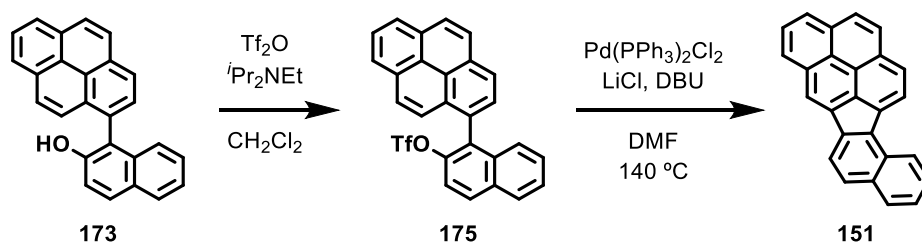
Entrada	Eq 168	[Pd]	Disolvente	T/°C	η/%
1	1.5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/THF	80	-
2	2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/Tolueno*	80	-
3	1.2	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/THF	80	-
4	1.2	P(o-tol) <sub>3</sub> , Pd(OAc)	H <sub>2</sub> O/THF	80	-
<b>5</b>	<b>2</b>	<b>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>EtOH/H<sub>2</sub>O/Tolueno</b>	<b>90</b>	<b>85</b>

\*Reacción empleando bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase.

Se probaron diversas condiciones, en las que se modificaron los equivalentes, el catalizador, el disolvente y la temperatura (Tabla 6). En la entrada 2 se aumentaron los equivalentes de ácido borónico **168**, como disolvente se utilizó una mezcla 1:1 de H<sub>2</sub>O/tolueno y se añadió bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase; pero sólo se obtuvieron productos de descomposición. En las entradas 3 y 4 se empleó como catalizador PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Pd(OAc)/P(o-tol)<sub>3</sub> respectivamente y los resultados también fueron negativos. Cabe destacar que en las entradas 1, 3 y 4 se aisló el 1-pirenilol (**174**) como producto mayoritario. Finalmente, en el caso de la entrada 5, empleando EtOH como codisolvente, sí se obtuvo el producto **173** con un 85% de rendimiento. Las condiciones empleadas fueron: 2 equivalentes del ácido borónico **168**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador, una mezcla EtOH/H<sub>2</sub>O/tolueno como disolvente y se calentó a 90 °C.

Una vez sintetizado el alcohol **173**, este compuesto se hizo reaccionar con anhídrido triflico en presencia de diisopropiletilamina, lo que condujo a la formación del triflato **175** con un 75% de rendimiento. Por último, se realizó la ciclación intramolecular de **175**

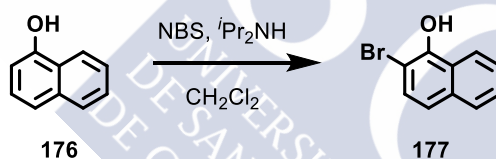
catalizada por paladio en las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose el benzopireno **151** con un 41% de rendimiento (Esquema 66).<sup>141</sup>



Esquema 66. Síntesis del benzoindenopireno **151**.

### 3.3.3. Preparación del benzo[4,5]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**152**)

Para la síntesis del benzoindenopireno **152** se comenzó también con una reacción de acoplamiento tipo Suzuki catalizada por paladio, en este caso entre el ácido 1-pirenilborónico (**168**) y el bromonafol **177**. En primer lugar, se sintetizó **177** con un 72% de rendimiento por bromación del naftol **176** con NBS en presencia de *i*Pr<sub>2</sub>NH (Esquema 67).



Esquema 67. Síntesis del compuesto **177**.

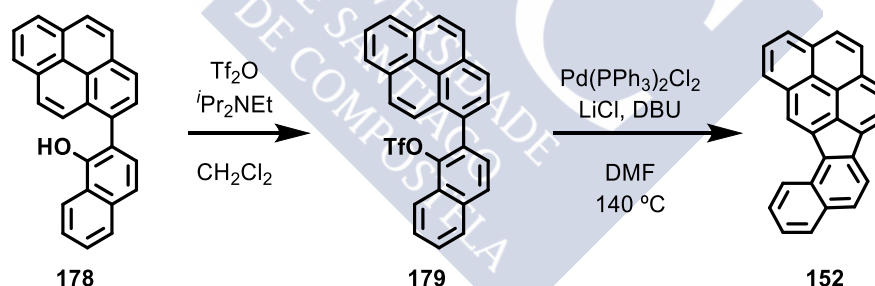
Para el acoplamiento tipo Suzuki se estudiaron diferentes condiciones que se reflejan en la Tabla 7. En principio se empleó una mezcla H<sub>2</sub>O/THF como disolvente y como catalizador se utilizó Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y P(*o*-tol)<sub>3</sub>/Pd(OAc) (entradas 1 y 2, respectivamente). Sin embargo, de forma análoga a lo que ocurría en la Tabla 6, el producto **178** no se detectó. Nuevamente, empleando EtOH como codisolvente sí tuvo lugar la reacción (entrada 3, Tabla 7), obteniéndose el producto **177** con un 67% de rendimiento.

<sup>141</sup> Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1415.

**Tabla 7.** Optimización de la reacción de Suzuki para la síntesis de **178**.

Entrada	R	Eq 168	[Pd]	Disolvente	T/ °C	η
1	OH	1.5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/THF	80	-
2	OH	1.3	P( <sup>o</sup> tol) <sub>3</sub> , Pd(OAc)	H <sub>2</sub> O/THF	90	-
3	OH	2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O/Tolueno	90	67

Una vez sintetizado el alcohol **178**, este compuesto se hizo reaccionar con anhídrido triflico en presencia de diisopropiletilamina, lo que condujo a la formación del triflato **179** con un 95% de rendimiento. Por último, se llevó a cabo la ciclación intramolecular de **179** catalizada por paladio en las condiciones descritas anteriormente, obteniéndose el benzopireno **152** con un 44% de rendimiento (Esquema 68).<sup>141</sup>

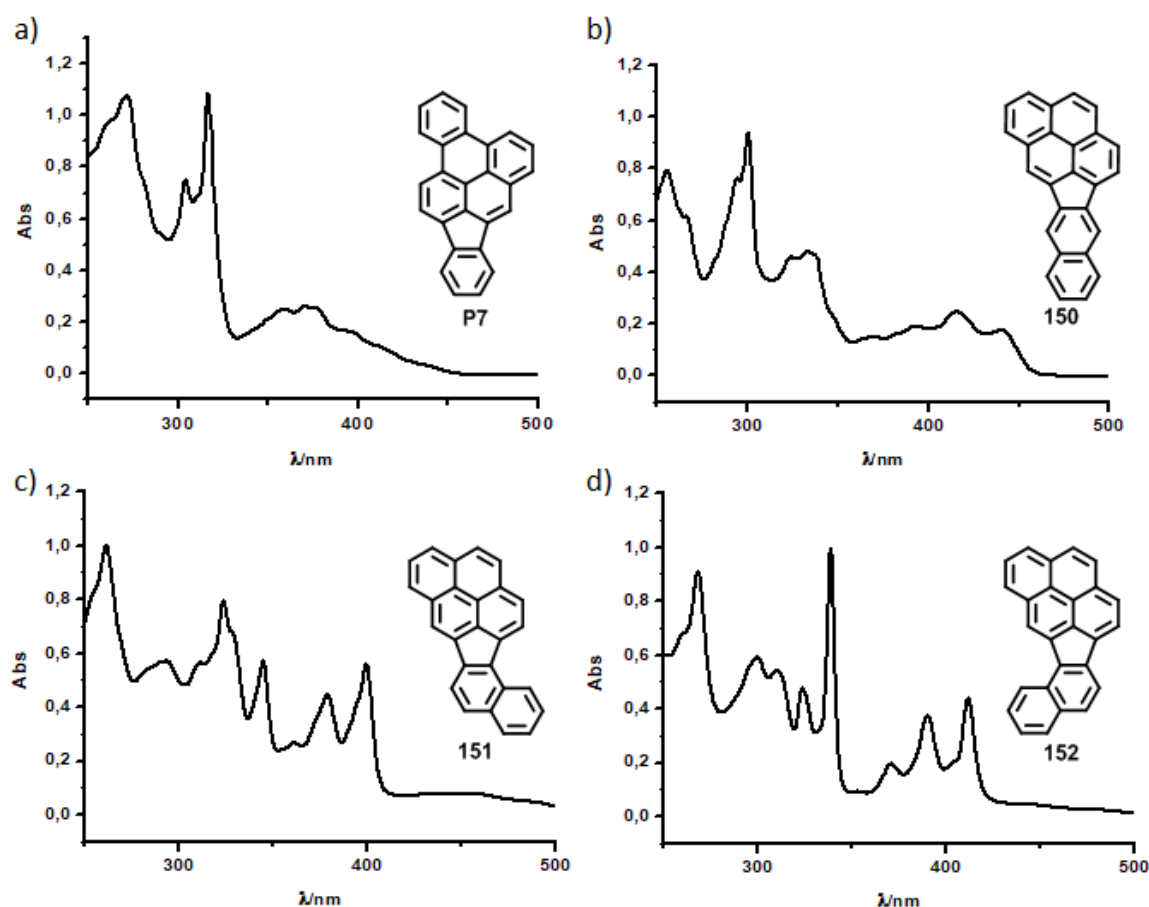
**Esquema 68.** Síntesis del benzoindenopireno **152**.

### 3.4. Espectros de absorción de los benzoindenopirenos preparados

Para la identificación de los diferentes HPAs obtenidos en la pirólisis de hidrocarburos, nuestros colaboradores del grupo de Luisiana emplean HPLC acoplado a un detector UV. Por ello, para la identificación inequívoca de los productos, conviene registrar previamente los espectros UV-Vis de los patrones moleculares sintetizados.

<sup>141</sup> Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1415.

Por este motivo, se registraron los espectros UV-VIS de los cuatro benzoindenopirenos sintetizados, que se muestran en la Figura 53.



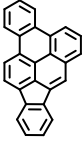
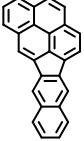
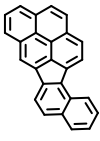
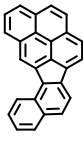
**Figura 53.** Espectros UV-Vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de: a) **P7**; b) **150**; c) **151**; y d) **152**.

En general, todos los derivados de benzoindenopireno estudiados mostraron bandas de absorción similares en espectro UV-Vis (Figura 53). Al comparar los datos espectroscópicos de los isómeros **150**, **151** y **152**, se observó la influencia de la disposición y orientación del grupo naftaleno sobre las propiedades electrónicas. Concretamente, en el espectro de **150** se observa un desplazamiento batocrómico de los máximos de mayor longitud de onda, del orden de 33-48 nm con respecto a **151** y **152** (Tabla 8).<sup>142</sup> Los máximos de las bandas de menor energía para **P7**, **150**, **151** y **152** son 397, 445, 400 y 412 nm, respectivamente. Teniendo en cuenta que la banda UV-Vis de menor energía se corresponde con la excitación monoeléctronica HOMO-LUMO, se puede estimar la energía del *gap* óptico ( $E_{\text{gap ópt}}$ ) mediante la ecuación que relaciona la energía con la frecuencia a través de la constante de Planck, obteniéndose valores de

<sup>142</sup> a) Nassau, K. *The Physics and Chemistry of Color*. John Wiley & Sons, **2001**.

2.97, 2.71, 3.02 y 2.94 eV para **P7**, **150**, **151** y **152**, respectivamente. Se puede concluir que el benzoindenopireno **150** posee un *gap* ligeramente inferior al del resto de isómeros.

**Tabla 8.** Datos espectroscópicos de los benzoindenopirenos **P7**, **150**, **151**, **152**.

				
HPA	<b>P7</b>	<b>150</b>	<b>151</b>	<b>152</b>
$\lambda_{\text{máxabs}}^{[a]}$ (nm)	397	445	400	412
$\lambda_{\text{onsetabs}}^{[b]}$ (nm)	418	456	410	421
$E_{\text{gap.ópt.}}^{[d]}$ (eV)	2.97	2.71	3.02	2.94

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Calculado a partir de  $\lambda_{\text{onset}}$  abs de la banda de menor energía.





## 4. Conclusiones del capítulo III

En este capítulo se ha descrito el desarrollo de método para la introducción de nuevos patrones moleculares para el análisis de mezclas complejas como son los residuos de la pirólisis de los hidrocarburos. Este estudio demuestra que una estrategia basada en el AFM como técnica para identificar nuevas moléculas, en combinación con la síntesis orgánica y las herramientas analíticas como el HPLC, es útil para la investigación de mezclas moleculares complejas. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el grupo de la Prof<sup>a</sup>. Mary Wornat (Universidad Estatal de Luisiana) y el grupo del Dr. Leo Gross (IBM-Research Zúrich).

Este método se ha aplicado en el estudio de los residuos de la pirólisis supercrítica del decano, permitiendo la detección, identificación, síntesis y cuantificación de un novedoso HPA de siete anillos, el benzo[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**P7**). Este enfoque abre la posibilidad de producir patrones moleculares útiles en campos como la astroquímica o petroquímica, donde es habitual el estudio de mezclas complejas de HPAs.

Además, la ruta sintética desarrollada para **P7** ha permitido preparar otros tres benzoindenopirenos, el benzo[5,6]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**150**), el benzo[6,7]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**151**) y el benzo[4,5]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**152**), que podrán utilizarse como nuevos patrones moleculares.





## **CAPÍTULO IV**

### **HPAs como monómeros para superficies**



## CAPÍTULO IV: HPAs como monómeros para superficies

### 1. Antecedentes

El desarrollo de la química orgánica sobre superficies ha proporcionado una herramienta muy útil en nanotecnología, especialmente en el campo de la electrónica molecular.<sup>18, 143</sup> La producción de estructuras moleculares/poliméricas sobre superficies mediante síntesis orgánica podría proporcionar una alternativa viable a la microelectrónica actual basada en el silicio. Esta estrategia permitiría preparar mediante una aproximación ascendente o *bottom-up* dispositivos moleculares de forma y tamaño precisos, generándolos en condiciones ultra-limpias (ultra alto vacío), con lo que se evitarían los problemas asociados a disolventes, gases y contaminantes que interfieran en su caracterización y propiedades. La producción de estos materiales mediante química orgánica convencional en disolución presenta principalmente dos desventajas:

- Al incrementar el tamaño y la rigidez del material sintetizado su solubilidad disminuye, lo que reduce los rendimientos obtenidos y dificulta los procesos de purificación y caracterización mediante técnicas espectroscópicas.
- La baja solubilidad y volatilidad impiden su transferencia a superficies mediante sublimación u otras técnicas de transferencia.

Por tanto, la preparación de nanoestructuras directamente sobre superficies en condiciones de ultra alto vacío a partir del acoplamiento de precursores reactivos de menor tamaño ha atraído el interés de la comunidad científica en los últimos años.<sup>144,</sup>

<sup>18</sup> a) Gourdon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6950. b) Peña, D.; Pavliček, N.; Schuler, B.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Gross, L. *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips. On-Surface Synthesis II*. Springer, **2016**. c) Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Rec.* **2015**, 15, 295. d) Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6222.

<sup>143</sup> a) Franc, G.; Gourdon, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14283. b) Kittelmann, M.; Rahe, P.; Nimmrich, M.; Hauke, C. M.; Gourdon, A.; Kühnle, A.; Ku, A. *ACS Nano* **2011**, 5, 8420. c) Kittelmann, M.; Nimmrich, M.; Lindner, R.; Gourdon, A.; Kühnle, A. *ACS Nano* **2013**, 7, 5614. d) Lindner, R.; Kühnle, A. *Chem. Phys. Chem.* **2015**, 16, 1582.

<sup>144</sup> a) Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Science* **2009**, 323, 216. b) Bartels, L. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 87. c) Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schliter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1030. d) Zhang, X.; Zeng, Q.; Wang, C. *Nanoscale* **2013**, 5, 8269.

<sup>18a</sup> Entre las ventajas que supone emplear este tipo de aproximación se encuentran:

<sup>143a</sup>

- El papel catalítico de la superficie, que permite llevar a cabo diversas reacciones químicas, como la formación de enlaces C-C.
- La ausencia de disolventes en el proceso permite el empleo de temperaturas de reacción mayores en comparación con las empleadas en disolución.
- La disposición molecular sobre una superficie 2D puede dar lugar a nuevos procesos químicos que no tendrían lugar en disolución.
- Los productos son obtenidos *in situ*, evitando los problemas asociados a la insolubilidad, purificación y manipulación.
- Es posible el empleo directo de técnicas de microscopía con resolución atómica (AFM, STM), así como de espectroscopia para la caracterización y/o manipulación de los productos o intermedios formados, facilitando el estudio de los mecanismos de reacción.

Un claro ejemplo del auge que está experimentando la química orgánica sobre superficies es el número de reacciones que han sido descritas en los últimos años. En el año 2011 se habían descrito 10 reacciones orgánicas desarrolladas sobre 7 superficies diferentes.<sup>143a</sup> En tan sólo 4 años, en 2015, el número de reacciones descritas se había visto aumentado hasta 18 sobre 13 superficies diferentes.<sup>143d</sup> En la Tabla 9 se detallan estas reacciones, así como los diferentes sustratos que se han empleado.

---

<sup>18a</sup> Gourdon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6950.

<sup>143a</sup> Franc, G.; Gourdon, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14283.

<sup>143d</sup> Lindner, R.; Kühnle, A. *Chem. Phys. Chem.* **2015**, 16, 1582.

**Tabla 9.** Resumen de las reacciones descritas sobre superficies llevadas a cabo en UHV.<sup>143d</sup>

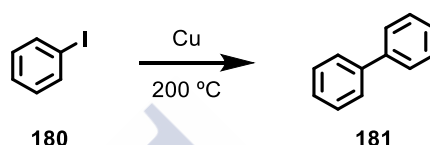
Tipo de reacción	Estímulo	Sustrato
Acoplamiento Ullmann	$\Delta T$	Cu, Ag, Au, CaCO <sub>3</sub> , HOPG, NaCl@Au, h-BN@Ni, grafeno@Ni
Acoplamiento Ullmann	$h\nu$	zafiro, HOPG
Acoplamiento Glaser	$\Delta T$	Cu, Ag, Au
Acoplamiento Glaser	$h\nu$	Cu, Ag, Au
Ciclación de Bergman	$\Delta T$	Cu, Ag
Cicloadición Huisgen	$\Delta T$	Cu, Au
Scholl	$\Delta T$	Ag, Au, Pt, Ru, HOPG
Polimerización por apertura de anillo	$\Delta T$	Cu
Oligomerización NHC	$\Delta T$	Cu
Condensación	$\Delta T$	Cu, Ag, Au
Adición a grupo tipo CO	$\Delta T$	Au, Ag, NaCl@Ag
McMurry	$\Delta T$	Au
Cicloadición [2+2+2]	$\Delta T$	Au
Cicloadición [2+2]	$\Delta T$	Au
Cicloadición [2+2]	$h\nu$	CaCO <sub>3</sub>
Polimerización descarboxilativa	$\Delta T$	Cu, Ag
Desulfuración + reciclación	$\Delta T$	Ni

A continuación, se comentarán brevemente tres tipos de reacciones sobre superficies que están especialmente relacionadas con el trabajo descrito en este capítulo: el acoplamiento tipo Ullmann, la ciclodeshidrogenación y la formación de metaloftalocianinas (MPc) sobre superficies.

<sup>143d</sup> Lindner, R.; Kühnle, A. *Chem. Phys. Chem.* **2015**, *16*, 1582.

### 1.1. Acoplamiento tipo Ullmann

La reacción de acoplamiento C-C tipo Ullmann fue descrita por primera vez en 1904,<sup>145</sup> demostrando la formación de bifenilo (**181**) a partir de dos moléculas de iodobenceno (**180**) mediante un proceso promovido por Cu(0) (Esquema 69). Típicamente, en esta reacción dos equivalentes del haluro de arilo reaccionan con un equivalente de cobre en polvo a temperaturas elevadas (aprox. 200 °C) para formar un biarilo y haluro de cobre.



**Esquema 69.** Acoplamiento de Ullmann del iodobenceno (**180**).

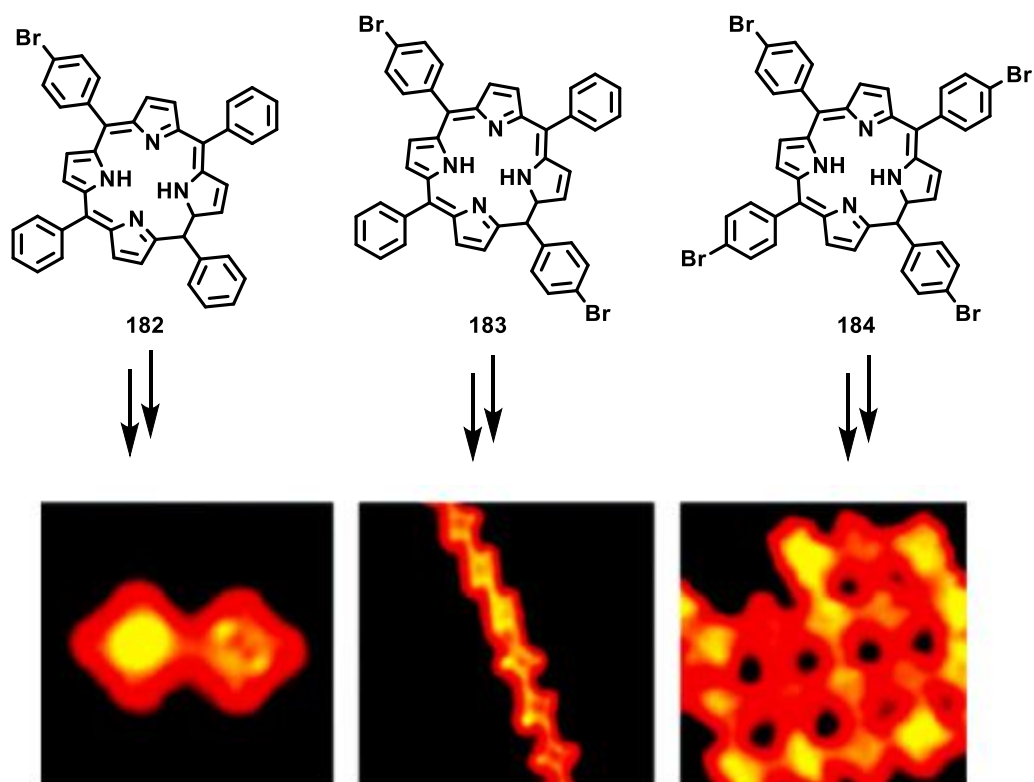
En el año 2000, se demostró la posibilidad de llevar a cabo esta reacción de formación de enlaces C-C sobre Cu(111) mediante manipulación química con la punta del STM en condiciones UHV y 20 K.<sup>146</sup> Mediante la aplicación de pulsos de voltaje sobre moléculas individuales de iodobenceno (**180**) se rompe de forma homolítica el enlace C-I formando los correspondientes radicales que, tras la manipulación lateral y un pulso de voltaje adicional, se fusionan para formar bifenilo (**181**). A pesar de la relevancia de estos resultados, la iniciación de reacciones mediante pulsos de voltaje con la punta de STM fue inicialmente poco empleada en la síntesis de nanoestructuras debido a la complejidad del experimento y a la dificultad asociada con la manipulación de moléculas de elevado tamaño mediante STM. Sin embargo, en el año 2007 se produjo un avance significativo: la formación de estructuras 1D y 2D por medio de acoplamientos de tipo Ullmann de tetrafenilporfirinas bromadas sobre una superficie de Au(111) (Figura 54).<sup>147</sup> El calentamiento a 400 K de los compuestos **182**, **183** y **184**, previamente sublimados sobre la superficie de Au, condujo a la formación de dímeros (partiendo del monómero monobromado **182**), polímeros lineales (partiendo del monómero dibromado **183**) o redes moleculares (a partir del derivado tetrabromado **184**).

<sup>145</sup> Ullmann, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 332, 38.

<sup>146</sup> Hla, S. W.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777.

<sup>147</sup> Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687.



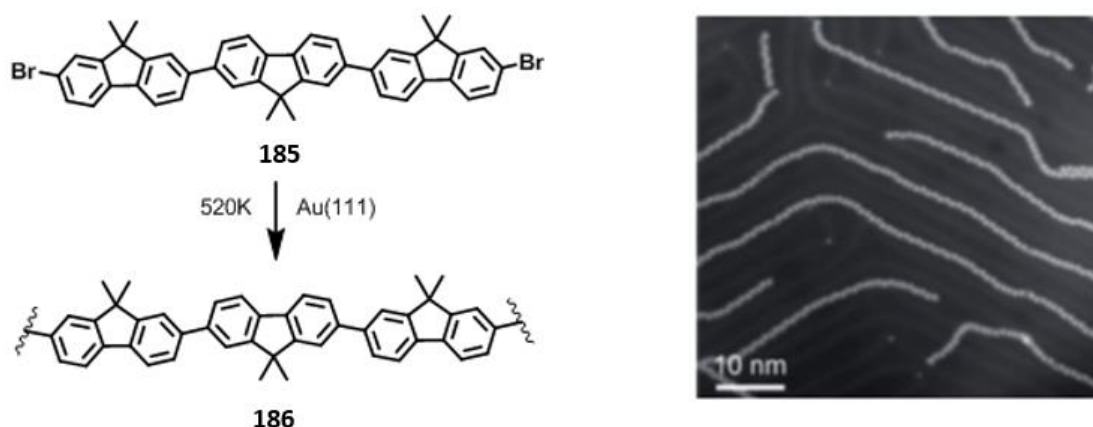


**Figura 54.** Imágenes de STM de las estructuras obtenidas sobre Au(111) por reacción de Ullmann de los derivados bromados de tetrafenilporfirina.<sup>147</sup>

En otro ejemplo significativo, descrito en 2009, se consiguió preparar un polímero formado por unidades de fluoreno mediante acoplamientos de Ullmann sobre Au(111).<sup>148</sup> Tras la sublimación del precursor dibromado **185** sobre una superficie de Au(111) calentada a 250 °C se observó mediante STM la formación de polifluorenos **186** de diversas longitudes (Figura 55). Posteriormente, aplicando técnicas de levantamiento de los polímeros con la punta del STM, se consiguió manipular cadenas moleculares de hasta 25 nm de longitud, lo que permitió medir la conductividad del polímero sintetizado.

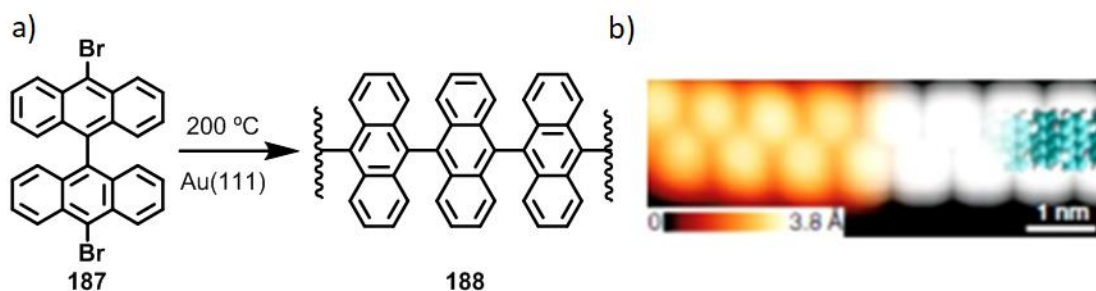
<sup>147</sup> Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687.

<sup>148</sup> a) Lafferentz, L.; Ample, F.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Science* **2009**, 323, 1193. b) Bombis, C.; Ample, F.; Lafferentz, L.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9966.



**Figura 55.** Esquema de reacción e imagen STM de polifluorenos **186** sobre Au(111).<sup>148a</sup>

Tras la demostración de que determinadas nanocintas de grafeno (*graphene nanoribbons*, GNRs) se comportan como materiales semiconductores,<sup>149</sup> el interés por este tipo de estructuras en el campo de la nanoelectrónica ha crecido de forma exponencial. Uno de los primeros ejemplos de la síntesis de GNRs sobre superficies en condiciones de ultra alto vacío fue el descrito por Fasel, Müllen y colaboradores, donde se demostró su preparación sobre Au(111) a través de un proceso en dos etapas que incluye el acoplamiento de Ullmann de monómeros de biantrilo **187** (Figura 56) y un posterior proceso de ciclodeshidrogenación, que se discutirá en la siguiente sección.<sup>150</sup>



**Figura 56.** a) Esquema de la reacción de formación del polímero **188**. b) Imagen STM de **188** sobre Au (111) y simulación DFT superpuesta.<sup>150</sup>

En este caso, la imagen de STM del polímero **188** muestra una serie de protuberancias dispuestas de forma alternada a ambos lados del eje de la cadena polimérica, con una periodicidad de 0.86 nm, lo que concuerda con la distancia entre los núcleos de antraceno (0.85 nm). La repulsión estérica entre los hidrógenos enfrentados de las

<sup>148a</sup> Lafferentz, L.; Ample, F.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Science* **2009**, 323, 1193.

<sup>149</sup> Wang, X.; Ouyang, Y.; Li, X.; Wang, H.; Guo J.; Dai, H. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 206803.

<sup>150</sup> Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.

unidades de antraceno provoca la rotación de las mismas en torno al enlace que las une, dando lugar a la distribución alternada observada. Otros ejemplos de este tipo de acoplamientos C-C de dihaloarenos han sido desarrollados sobre superficies de Cu,<sup>151</sup> Ag,<sup>152</sup> Au,<sup>153</sup> CaCO<sub>3</sub>,<sup>154</sup> NaCl/Au,<sup>155</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>156</sup> o grafeno/Ni.<sup>157</sup> En general, la reacción de Ullmann procede con facilidad sobre metales, fundamentalmente por el papel catalítico de la superficie en el proceso de ruptura de enlaces carbono-halógeno, debido a la estabilización de los intermedios orgánicos radicalarios mediante interacción con los átomos metálicos.

## 1.2. Ciclodeshidrogenación (CDH)

En disolución, las reacciones de ciclodeshidrogenación (CDH) de oligofenilenos constituyen un procedimiento habitual para la obtención de sistemas poliaromáticos de tamaño nanométrico.<sup>158</sup> Esta transformación implica la formación de un enlace C-C entre dos grupos C-H pertenecientes a anillos aromáticos próximos, con pérdida formal de H<sub>2</sub> y la formación de un nuevo ciclo, habitualmente de 6 miembros (Esquema 70). Este proceso se lleva a cabo en condiciones oxidativas, generalmente mediante el tratamiento del correspondiente oligofenileno con AlCl<sub>3</sub> o FeCl<sub>3</sub> (reacción de Scholl).

<sup>151</sup> a) Di Giovannantonio, M.; El Garah, M.; Lipton-Duffin, J.; Meunier, V.; Cardenas, L.; Revurat, Y. F.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Perepichka, D. F.; Rosei, F.; Contini, G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8190. b) Koch, M.; Gille, M.; Viertel, A.; Hecht, S.; Grill, L. *Surf. Sci.* **2014**, *627*, 70. c) Gutzler, R.; Cardenas, L.; Lipton-Duffin, J.; El Garah, M.; Dinca, L. E.; Szakacs, C. E.; Fu, E.; Gallagher, M.; Vondráček, M.; Rybachuk, M.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2660.

<sup>152</sup> a) Eichhorn, J.; Strunskus, T.; Rastgoo-Lahrood, A.; Samanta, D.; Schmitt, M.; Lackinger, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7680. b) Schlitter, F.; Rossel, F.; Kivala, M.; Enkelmann, V.; Gisselbrecht, J. P.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4550.

<sup>153</sup> Adisojojoso, J.; Lin, T.; Shang, X. S.; Shi, K. J.; Gupta, A.; Liu, P. N.; Lin, N. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4111.

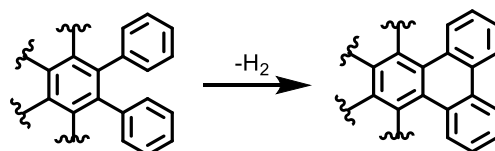
<sup>154</sup> a) Kittelmann, M.; Rahe, P.; Nimmrich, M.; Hauke, C. M.; Gourdon, A.; Kühnle, A.; Ku, A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8420. b) Kittelmann, M.; Nimmrich, M.; Neff, J. L.; Rahe, P.; Gren, W.; Bouju, X.; Gourdon, A.; Kühnle, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23868. c) Kittelmann, M.; Nimmrich, M.; Lindner, R.; Gourdon, A.; Kühnle, A. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5614.

<sup>155</sup> Bombis, C.; Ample, F.; Lafferentz, L.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9966.

<sup>156</sup> Sloan, D.; Sun, Y.; Ihm, H.; White, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6825.

<sup>157</sup> Morchutt, C.; Björk, J.; Krotzky, S.; Gutzler, R.; Kern, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2440.

<sup>158</sup> a) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424. b) Simpson, C. D.; Mattersteig, G.; Martin, K.; Gherghel, L.; Bauer, R. E.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139. c) Zhi, L.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472.



Esquema 70. Reacción de ciclodeshidrogenación.

Este tipo de reacción puede llevarse a cabo sobre superficies metálicas de forma satisfactoria. Como se ha mencionado en el apartado anterior (1.1), Fasel, Müllen y colaboradores han llevado a cabo la síntesis de GNRs sobre Au(111) mediante el acoplamiento de Ullmann de monómeros de biantrilo **187** y una posterior etapa de ciclodeshidrogenación.<sup>159</sup> El calentamiento del poliantrileno **188** a 400 °C induce la ciclodeshidrogenación que produce de forma cuantitativa las nanocintas de grafeno **189**, denominadas de forma abreviada como 7-AGNR. La Figura 57 muestra las imágenes de STM que confirman la estructura propuesta.

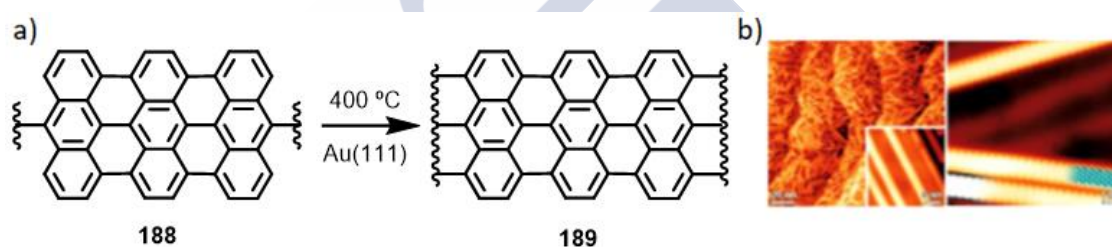


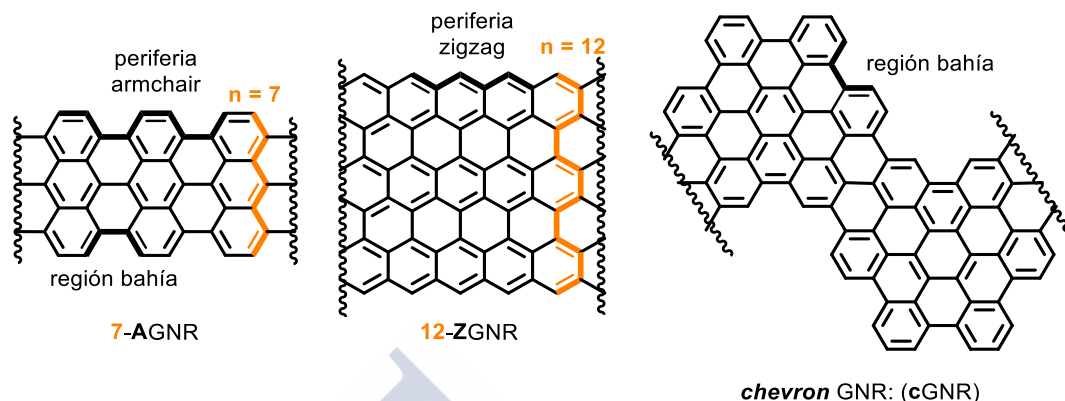
Figura 57. a) Esquema de reacción formación de las GNRs **189**. b) Imágenes de STM de las GNRs **189** sobre Au(111).<sup>159</sup>

En función de la estructura del monómero empleado se pueden obtener GNRs con diferentes periferias, regiones, anchuras y, consecuentemente, diferentes propiedades.<sup>160</sup> En la Figura 58 se muestran diferentes estructuras de GNRs obtenidas sobre superficies mediante métodos de polimerización y ciclodeshidrogenación. El *indicador 7* en la nomenclatura **7-AGNR (189)** viene dado por la presencia de siete átomos de carbono a lo ancho de la celda unidad, mientras que la *denominación A* en la abreviatura se refiere al tipo de periferia de los GNRs, siendo AGNRs los que presentan periferia armchair. En el caso de **12-ZGNR**, 12 indica el número de carbonos de anchura y la *denominación Z* se refiere a que posee una periferia de tipo *zig-zag*. También se han descrito estructuras tipo *chevron*, como es el caso de la estructura

<sup>159</sup> Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.

<sup>160</sup> Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6222.

**cGNR**, que presentan una distribución alternada de las unidades monoméricas a lo largo del eje principal. Además, esta estructura **cGNR**, al igual que **7-AGNR**, posee regiones *bahía* en su estructura.



**Figura 58.** Diferentes estructuras de GNRs obtenidas sobre superficies mediante métodos de polimerización y ciclodeshidrogenación.<sup>160</sup>

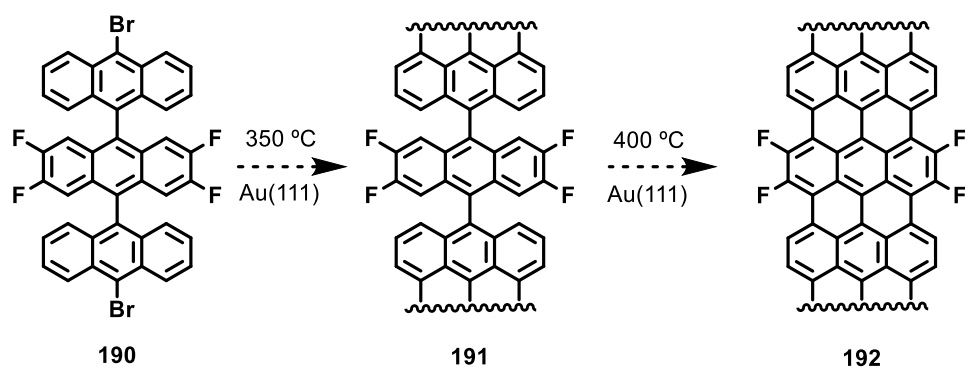
La incorporación de heteroátomos en posiciones específicas de los GNRs es un tema de actual interés debido a la modificación producida en las propiedades electrónicas de los GNRs.<sup>161</sup> Concretamente, estudios teóricos han predicho que los GNRs funcionalizados con átomos de flúor tendrían unas propiedades electrónicas muy interesantes que no han sido demostradas experimentalmente.<sup>162</sup> El grupo de Yamada ha intentado obtener GNRs funcionalizados con flúor a partir de la polimerización del monómero **190**, seguida de la posterior ciclodeshidrogenación de **191** para obtener el GNR funcionalizado **192** (Esquema 71).<sup>163</sup>

<sup>160</sup> Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222.

<sup>161</sup> a) Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Sode, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 896. b) Zhang, Y.; Zhang, Y.; Li, G.; Lu, J.; Lin, X.; Du, S.; Berger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Gao, H.-J. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 023101. c) Cloke, R. R.; Marangoni, T.; Nguyen, G. D.; Joshi, T.; Rizzo, D. J.; Bronner, C.; Cao, T.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8872. d) Nguyen, G. D.; Toma, F. M.; Cao, T.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Rizzo, D. J.; Joshi, T.; Bronner, C.; Chen, Y.-C.; Favaro, M.; Louie, S. G.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2684.

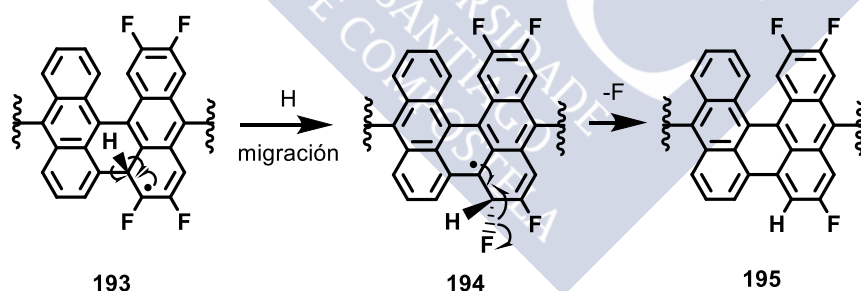
<sup>162</sup> a) Wagner, P.; Ewels, C. P.; Adjizian, J.; Magaud, L.; Pochet, P.; Roche, S.; Lopez-Bezanilla, A.; Ivanovskaya, V. V.; Yaya, A.; Rayson, M.; Briddon, P.; Humbert, B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26790. b) Jippo, H.; Ohfuchi, M. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 183715. d) Gunlycke, D.; Li, J.; Mintmire, J. W.; White, C. T. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3638.

<sup>163</sup> Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Hayashi, R.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sato, S.; Yamada, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6204.



**Esquema 71.** Planteamiento para la obtención del GNR **192**.

Sin embargo, a pesar de la alta energía de disociación del enlace C-F, en este trabajo observaron la completa pérdida de los átomos de flúor durante el proceso de ciclodeshidrogenación a 400 °C. En base a cálculos teóricos se propuso un mecanismo para la desfluoración, como se indica en el Esquema 72.<sup>163</sup> Durante la ciclodeshidrogenación, la formación de enlaces C-C daría lugar a radicales como **193**, donde estaría favorecida la migración de un átomo de H al carbono fluorado vecinal. El intermedio **194** desempeñaría un papel crucial ya que reduciría significativamente la energía de disociación del enlace C-F, evolucionando, por pérdida del flúor para formar la estructura **195**.



**Esquema 72.** Mecanismo de desfluoración durante la ciclodeshidrogenación del polímero **191**.<sup>163</sup>

### 1.3. Formación de metalofthalocianinas (MPc)

Como se ha comentado, mediante síntesis sobre superficies se puede acceder a numerosas nanoestructuras como cadenas 1D o redes bidimensionales a partir de precursores de menor complejidad estructural. Una variante interesante consiste en la incorporación de átomos metálicos en dichas nanoestructuras, como por ejemplo en

<sup>163</sup> Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Hayashi, R.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sato, S.; Yamada, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6204.



ftalocianinas. Las ftalocianinas son macrociclos aromáticos planos, constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno (**196**, Figura 59a). Este tipo de estructuras pueden coordinar átomos metálicos en su interior, obteniéndose las metaloftalocianinas (MPc, **197**, Figura 59b).<sup>164</sup>

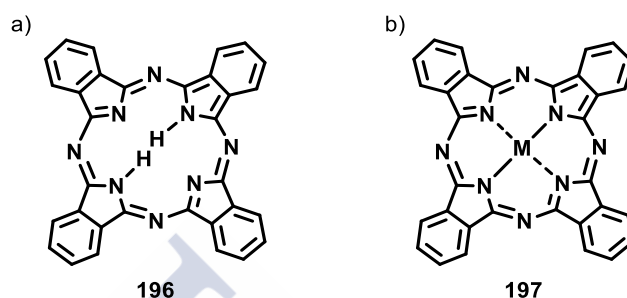


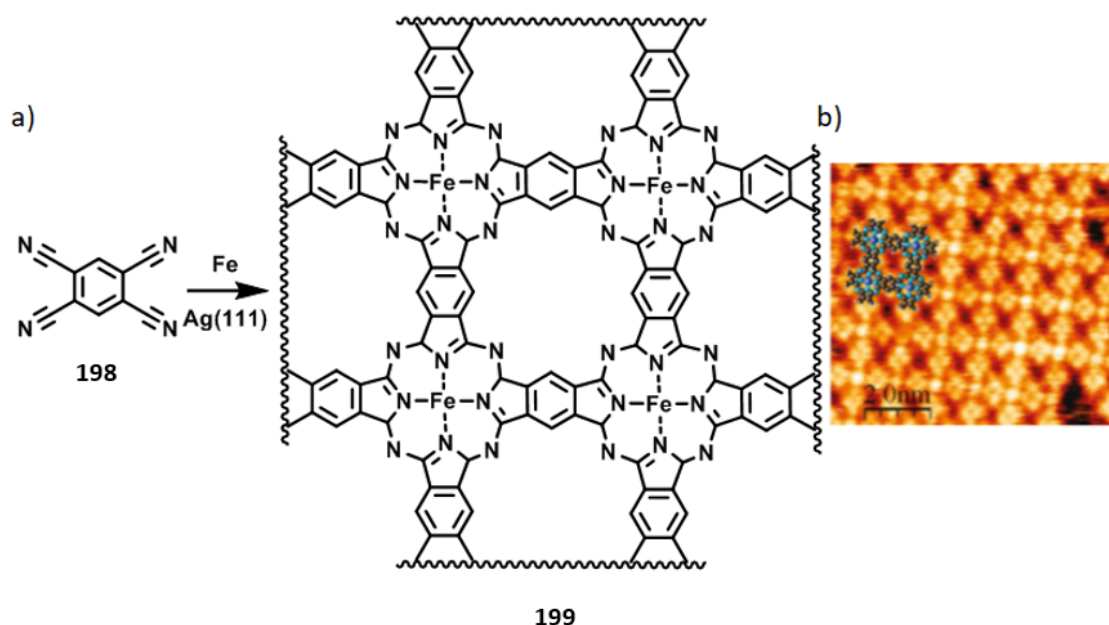
Figura 59. a) Ftalocianina **196**. b) Metaloftalocianina **197**.

La incorporación de átomos magnéticos en este tipo de estructuras constituye un prometedor enfoque hacia la producción de nuevos materiales metaloorgánicos nanoestructurados, que combinan la alta movilidad de portadores de carga con el magnetismo.<sup>165</sup> Estas estructuras funcionales ofrecen la posibilidad de aplicación de materiales moleculares en las futuras tecnologías de la información, como la espintrónica y la computación cuántica. En este sentido, especialmente interesante resultaría el autoensamblaje de estas nanoestructuras en 2D. Uno de los primeros ejemplos de síntesis sobre superficies de redes bidimensionales de coordinación fue el descrito por Porte y colaboradores,<sup>166</sup> que demostraron la formación de una red de ftalocianinas de Fe sobre Ag(111), Au(111) e incluso sobre monocapas de aislantes NaCl sobre Ag(100). Mediante la co-deposición de 1,2,4,5-tetracianobenceno (TCNB, **198**) y Fe sobre diferentes superficies se observó la formación de una red bidimensional covalente de ftalocianinas **199** a temperatura ambiente (Figura 60).

<sup>164</sup> Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Ed. VCH Publishers (LSK), **1996**.

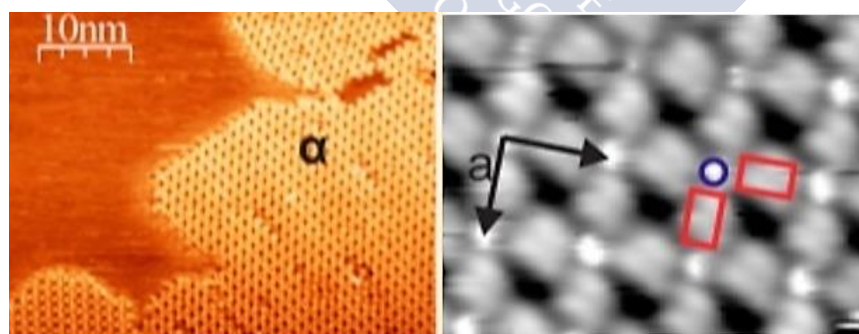
<sup>165</sup> a) Zhou, J.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15113. b) Li, L.-H.; Li, J.-Q.; Wu, L.-M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9235. c) DiLullo, A.; Chang, S.-H.; Baadji, N.; Clark, K.; Klöckner, J.-P.; Prosenc, M.-H.; Sanvito, S.; Wiesendanger, R.; Hoffmann, G.; Hla, S.W. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3174.

<sup>166</sup> Abel, M.; Clair, S.; Ourdjini, O.; Mossoyan, M.; Porte, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1203.



**Figura 60.** a) Esquema de formación de una red bidimensional covalente de ftalocianinas **199**.  
b) Imagen STM de **199** sobre Ag(111).<sup>166</sup>

Una aproximación similar ha sido la realizada por el grupo del Dr. David Serrate (Instituto de Nanociencia de Aragón y Universidad de Zaragoza) empleando como metal Mn en lugar de Fe.<sup>167</sup> Concretamente, mediante la coevaporación de moléculas TCNB (**198**) y átomos de Mn sobre una superficie de Ag(111) a temperatura ambiente, se obtuvieron primeramente redes de coordinación metalorgánicas (MOCNs, Figura 61).



**Figura 61.** Imágenes STM de las redes de coordinación obtenidas por coevaporación de moléculas de TCNB (**198**) y átomos de Mn.<sup>167</sup>

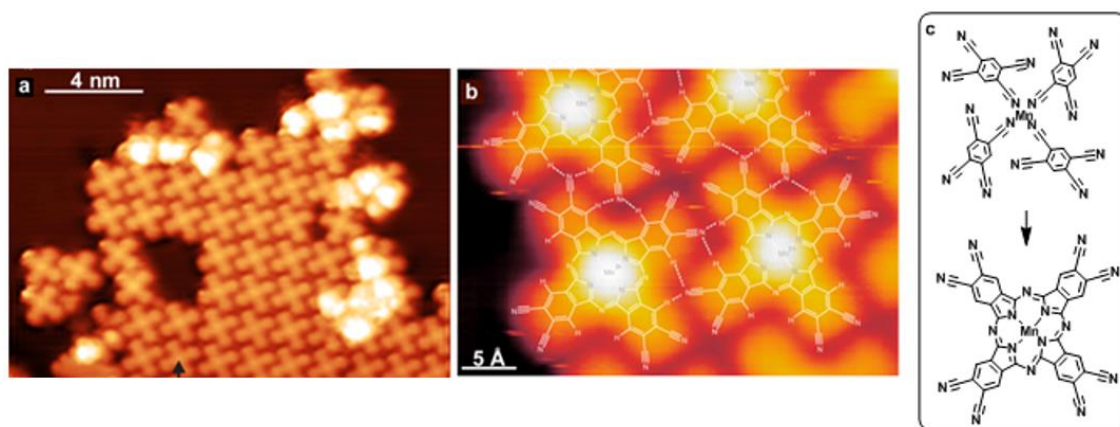
A continuación, el calentamiento (*annealing*) de estas redes de coordinación a una temperatura de 150 °C, induce la tetramerización de TCNB para formar ftalocianinas

<sup>166</sup> Abel, M.; Clair, S.; Ourdjini, O.; Mossoyan, M.; Porte, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1203.

<sup>167</sup> Piantek, M.; Serrate, D.; Moro-Lagares, M.; Algarabel, P.; Pascual, J. I.; Ibarra, R. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 17895.



metaladas (MnPc, Figura 62a), que se autoensamblan sobre la superficie, sin formar enlaces covalentes entre ellas, a diferencia de lo que ocurre con **199** (Figura 60).



**Figura 62.** Ciclotetramerización de TCNB sobre Ag(111) en prepresencia de Mn a) y b) imágenes STM de una red de MnPc autoensambladas, c) esquema de la reacción de ciclotetramerización que tiene lugar.<sup>167</sup>

<sup>167</sup> Piantek, M.; Serrate, D.; Moro-Lagares, M.; Algarabel, P.; Pascual, J. I.; Ibarra, R. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 17895.



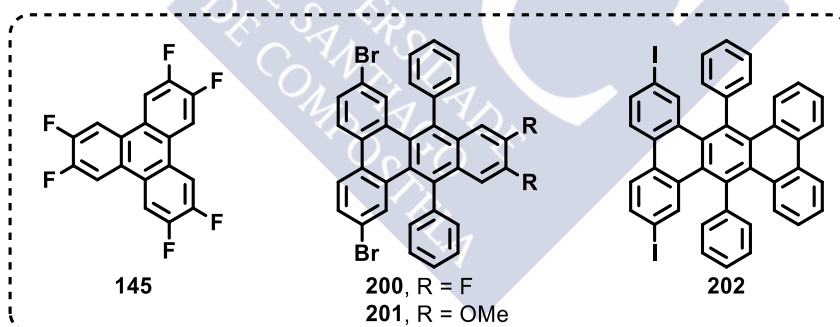
## 2. Objetivos específicos del capítulo IV

El objetivo principal de este capítulo es el diseño y la preparación de compuestos policíclicos aromáticos en disolución que serían empleados por nuestros colaboradores para su estudio sobre superficies. Este capítulo está dividido en dos secciones.

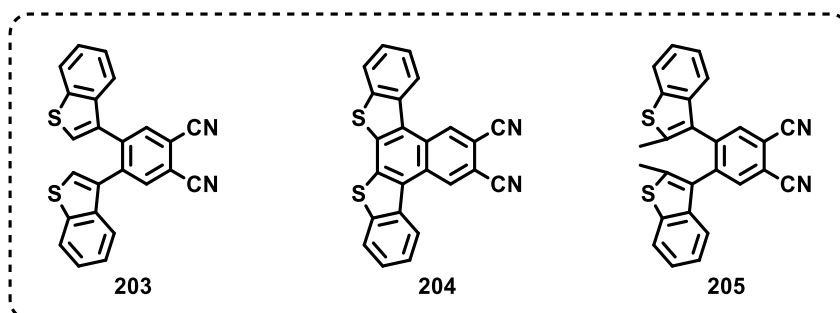
En la sección 3.1. se describe la preparación de los **monómeros 145, 200, 201 y 202**, con núcleo de trifenileno, susceptibles de ser polimerizados sobre superficies metálicas para la obtención de **GNRs** con diferente geometría. Los estudios sobre superficies fueron realizados por nuestros colaboradores del grupo del Dr. Ignacio Pascual (CIC nanoGUNE, San Sebastián) y del grupo del Dr. Aitor Mugarza (ICN2, Barcelona)

En la sección 3.2 se describirá la síntesis de los **monómeros 203, 204 y 205** para el estudio de la formación de **ftalocianinas** que posean un sistema fotocromico en su estructura, mediante una reacción electrocíclica sobre superficies. Los estudios sobre superficies fueron realizados por nuestros colaboradores del grupo del Dr. David Serrate (INA, Zaragoza).

### SECCIÓN 3.1



### SECCIÓN 3.2





### 3. Discusión de resultados del capítulo IV

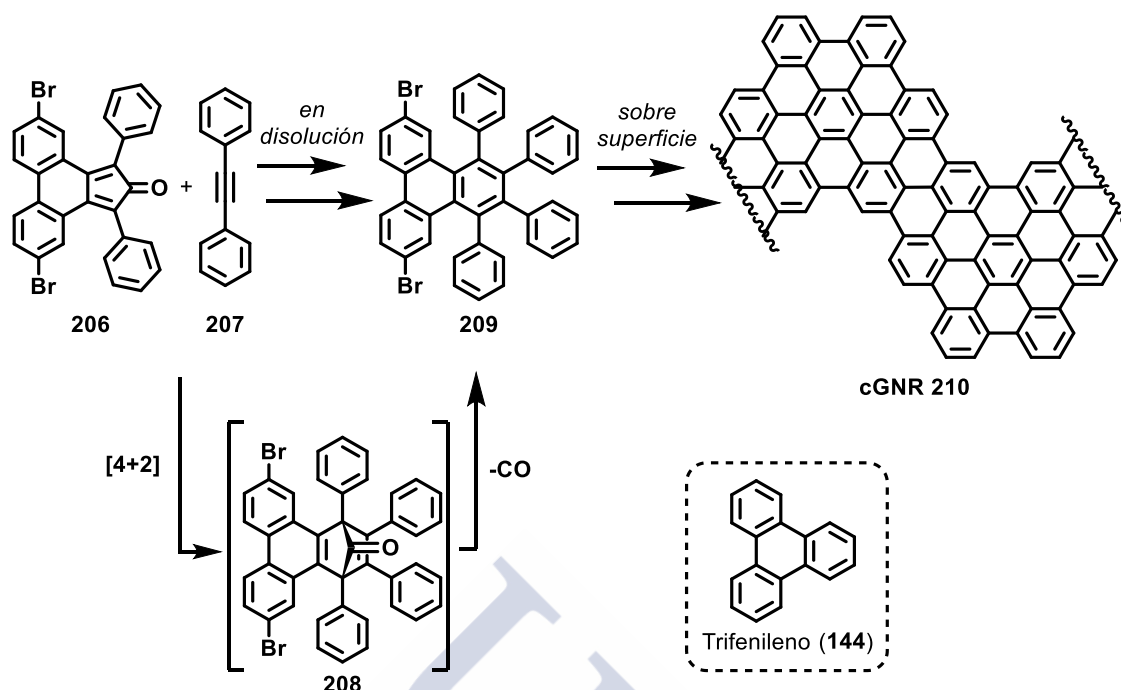
#### 3.1. Monómeros derivados de trifenileno

El trifenileno (**144**, Esquema 73) es un HPA *cata*-fusionado formado por cuatro anillos bencénicos dispuestos en forma de estrella de 3 puntas. Su sencillez estructural y su elevada estabilidad lo convierten en un núcleo adecuado para su empleo como precursor de nanocintas de grafeno (GNRs). Por otro lado, los derivados de trifenileno son moléculas fácilmente accesibles empleado metodologías sintéticas desarrolladas por nuestro grupo de investigación.<sup>92</sup> Un ejemplo de polimerización y ciclodeshidrogenación sobre superficies descrito en la bibliografía es el desarrollado con el derivado tetrafenilado **209**. Este compuesto se sintetizó mediante una cicloadición [4+2] entre la ciclopentadienona **206** y el difenilacetileno **207** para formar el intermedio **208**, que sufre una descarbonilación *in situ* para formar **209**. Mediante una secuencia de acoplamiento de Ullmann de ciclodeshidrogenación sobre Au(111) se obtuvieron GNRs con estructura *chevron* **210** (Esquema 73).<sup>159</sup> Cabe destacar que la molécula **209** también se empleó para la preparación de GNRs en disolución, mediante acoplamiento de Yamamoto catalizado por Ni seguido de una ciclodeshidrogenación promovida por FeCl<sub>3</sub>.<sup>168</sup>

<sup>92</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.

<sup>159</sup> Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.

<sup>168</sup> Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Morton, M. D.; Berglund, E.; Kong, L.; Wilson, P. M.; Dowben, P. A.; Enders A.; Sinitskii, A. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3189.



Esquema 73. Síntesis de **209** y obtención sobre Au(111) de GNRs **210**.<sup>159</sup>

Aprovechando la experiencia de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de las reacciones de ciclotrimerización y cicloadición de arinos con ciclopentadienonas,<sup>63, 169</sup> decidimos llevar a cabo la síntesis de una serie de precursores de GNRs basados en el núcleo de trifenileno (Figura 63).

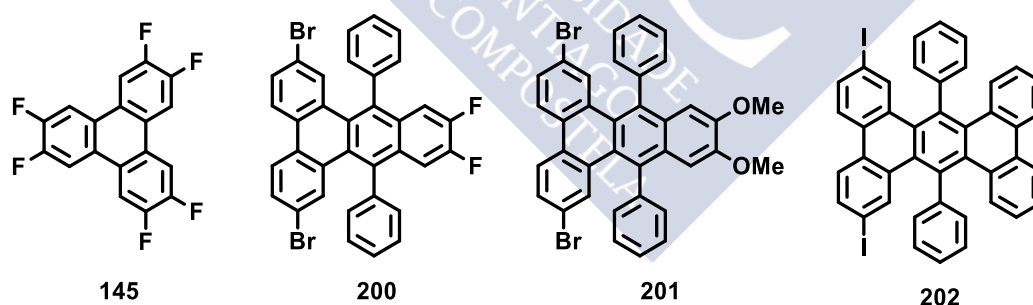


Figura 63. Precursores de GNRs basados en el núcleo de trifenileno.

### 3.1.1. Trifenileno hexafluorado

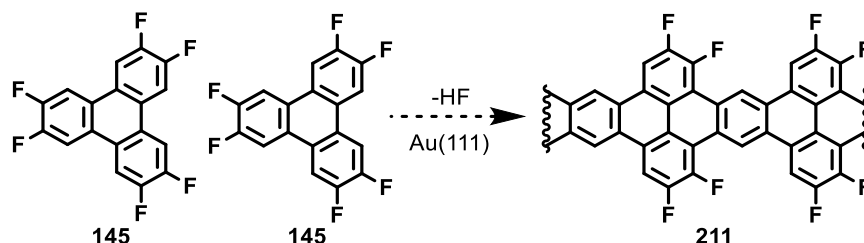
En 2012 se describió la formación de enlaces C-C intramoleculares en compuestos aromáticos fluorados entre posiciones CH y CF con pérdida de HF, en una reacción

<sup>159</sup> Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.

<sup>63</sup> Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

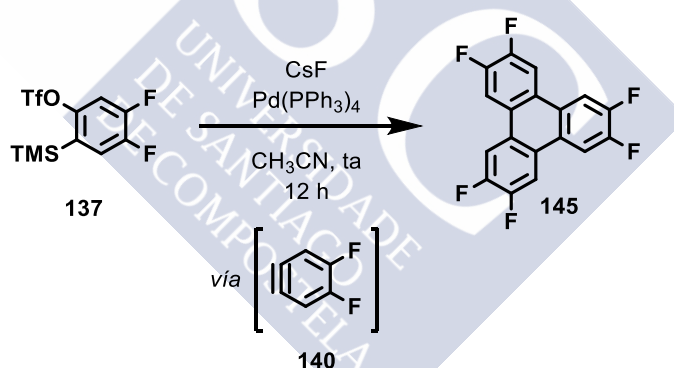
<sup>169</sup> a) Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5418. b) Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Synlett* **2015**, 26, 1633.

asistida por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>170</sup> Basándonos en este trabajo, nos planteamos la posibilidad de inducir este tipo de reacción sobre superficies a partir del monómero **145** (Esquema 74). De esta forma se podría obtener el GNR 211, funcionalizado con flúor.



Esquema 74. Formación del GNR fuorado **211**.

Para la síntesis del monómero **145** se empleó la cicloadición [2+2+2] de arinos catalizada por paladio descrita por nuestro grupo hace 20 años.<sup>92</sup> Así, el tratamiento del triflato **137** con CsF generó el arino **140**, que en presencia de cantidades catalíticas de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dio lugar a la formación del trímero **145** con un 50% de rendimiento (Esquema 75).



Esquema 75. Obtención del trímero **145**.

A continuación, el grupo del Dr. Ignacio Pascual (CIC nanoGUNE, San Sebastián) sublimó el monómero **145** sobre una superficie de Au(111). En estas condiciones, comprobaron mediante STM que las moléculas se autoensamblan, posiblemente mediante interacciones intermoleculares H-F (Figura 64). Sin embargo, al calentar la superficie a 200 °C, no se observó la formación de nanoestructuras covalentes, sino que se apreció la desorción del monómero **145** de la superficie. Probablemente, esto

<sup>170</sup> Amsharov, K. Y.; Kabdulov, M. A.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4594.

<sup>92</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.

sea debido a que la interacción de la molécula **145** con la superficie es más débil que la energía necesaria para disociar el enlace C-F (Ph-F: 127.2 kcalmol<sup>-1</sup>).<sup>171</sup>

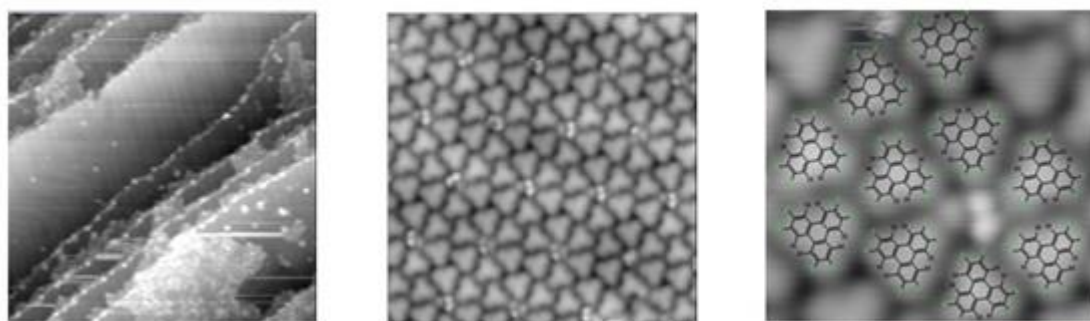


Figura 64. Imágenes STM tras la sublimación de **145** a t.a. sobre Au(111).

### 3.1.2. Derivados dibromados del benzotrifeníleno

Como se comentó con anterioridad, la estructura y la funcionalización de las nanocintas de grafeno afecta a sus propiedades electrónicas.<sup>160, 161</sup> Con el objetivo de analizar la influencia de estos factores, en este apartado nos planteamos la posibilidad de obtener GNRs tipo *chevron* que alternasen en su estructura regiones *bahía* y *ensenada*, estudiando especialmente la influencia de grupo dadores (OMe) y aceptores (F, Esquema 76). En este caso, los estudios sobre superficies fueron llevados a cabo por el grupo del Dr. Aitor Mugarza (ICN2, Barcelona). El monómero sin sustituir **212** fue preparado en el grupo por el Dr. Manuel Vilas.<sup>172</sup>

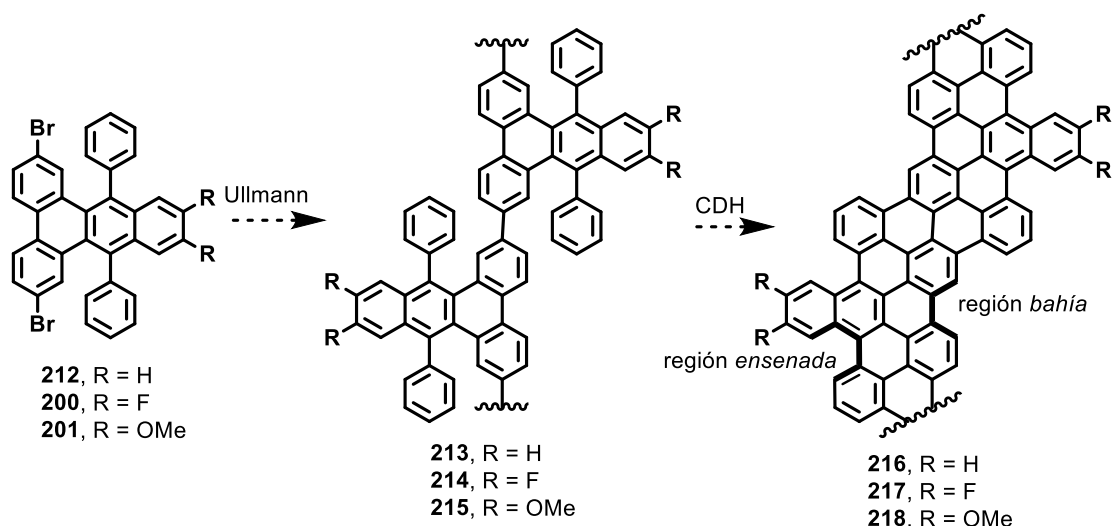
<sup>171</sup> a) Morita, Y.; Nishida, S. *Phenalenyls, Cyclopentadienyls, and Other Carbon-Centered Radicals*, en *Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Ed. Hicks, R., Wiley, **2010**. b) Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.

<sup>160</sup> Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222.

<sup>161</sup> a) Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Sode, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 896. b) Zhang, Y.; Zhang, Y.; Li, G.; Lu, J.; Lin, X.; Du, S.; Berger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Gao, H.-J. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 023101. c) Cloke, R. R.; Marangoni, T.; Nguyen, G. D.; Joshi, T.; Rizzo, D. J.; Bronner, C.; Cao, T.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8872. d) Nguyen, G. D.; Toma, F. M.; Cao, T.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Rizzo, D. J.; Joshi, T.; Bronner, C.; Chen, Y.-C.; Favaro, M.; Louie, S. G.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2684.

<sup>172</sup> Vilas, M. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2018**.



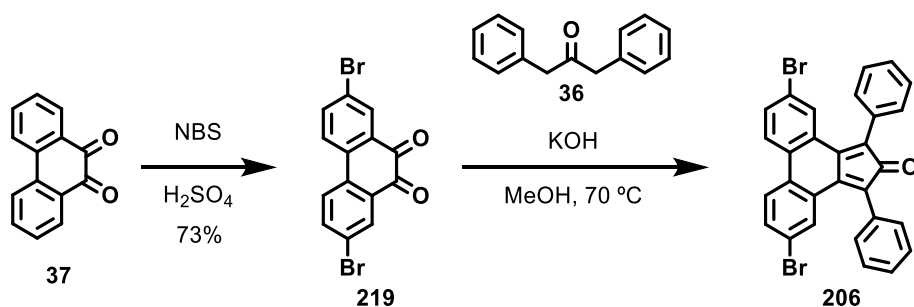


**Esquema 76.** Aproximación para la obtención de los GNRs **216**, **217** y **218** a partir de las moléculas **212**, **200** y **201**.

De acuerdo con el planteamiento inicial, una vez depositados los derivados dibromados **212**, **200** y **201** sobre Au(111) deberían conducir, tras las reacciones de acoplamiento de Ullmann, a los polímeros **213**, **214** y **215**, que, por ciclodeshidrogenación darían lugar a los GNRs **216**, **217** y **218**, respectivamente (Esquema 76). Estas nanocintas de menor anchura que las obtenidas a partir de **209** (cGNRs **210**, Esquema 73, página 152), poseerían posiblemente un mayor *gap* electrónico. Además, los monómeros **200** y **201** nos permitirían acceder a GNRs funcionalizados, aspecto especialmente importante para la modulación de sus propiedades. Clave en este estudio sería comprobar si los sustituyentes F y OMe son compatibles con las condiciones de polimerización sobre superficie.

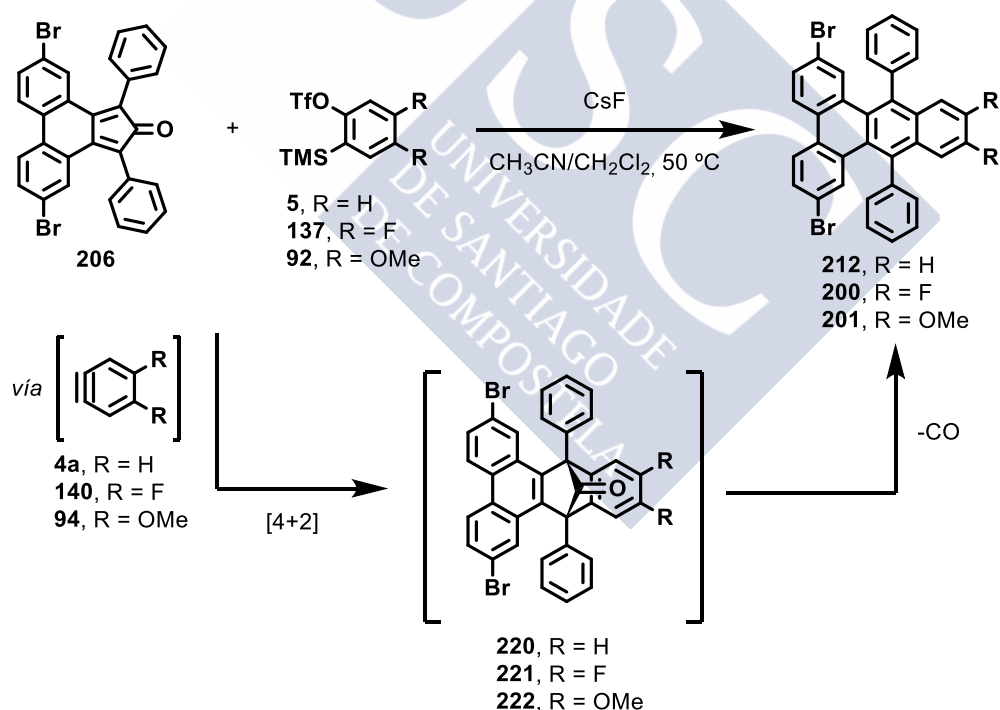
A continuación, se describe el procedimiento seguido para la obtención de los monómeros **212**, **200** y **201**. En primer lugar, se sintetizó la dienona **206** siguiendo una ruta descrita previamente,<sup>173</sup> que se inicia con el tratamiento de la fenantroquinona **37** con NBS en ácido sulfúrico para dar lugar al derivado dibromado **219** con un 73% de rendimiento. Posteriormente, la condensación de **219** con la difenilacetona **36** dio lugar a la formación de la molécula **206** con un 65% de rendimiento (Esquema 77).

<sup>173</sup> Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Morton, M. D.; Berglund, E.; Kong, L.; Wilson, P. M.; Dowben, P. A.; Enders A.; Sinitskii, A. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3189.



Esquema 77. Preparación de la dienona **206**.

A continuación, se prepararon los monómeros **212**, **200** y **201**, mediante la reacción entre la dienona **206** y los arinos **4a**, **140** y **94**, respectivamente. Para ello se hizo reaccionar la dienona **206** con los triflatos **5**, **137** y **92** en presencia de fluoruro de cesio, dando lugar a los intermedios **220**, **221** y **222**, que, tras una extrusión quelotrópica de CO, dieron lugar a los compuestos **212**, **200** y **201** con un 61%,<sup>172</sup> 40% y 65% de rendimiento, respectivamente (Esquema 78).



Esquema 78. Obtención de los monómeros **212**, **200** y **201**.

La polimerización de **212**, **200** y **201** y la ciclodeshidrogenación de los correspondientes polímeros **213**, **214** y **215** fue estudiada sobre Au(111) por el grupo del Dr. Aitor Mugarza (ICN2 Barcelona). Tras la deposición de los precursores a temperatura

<sup>172</sup> Vilas, M. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2018**.

ambiente sobre una superficie de Au(111) se identificaron mediante STM diferentes tipos de agregados debido al autoensamblaje los monómeros **212**, **200** y **201** (Figura 65).

**Figura 65.** Imágenes STM tras la deposición a t. a. sobre Au(111) de monómeros: a) **212** (R = H); b) **200** (R = F); c) **201** (R = OMe) (ICN2, Barcelona).

El posterior calentamiento a 200 °C de los monómeros **212**, **200** y **201** depositados sobre Au(111) promovió su polimerización mediante acoplamientos de Ullmann, obteniéndose los polímeros **213**, **214** y **215**, respectivamente (Figura 66). Estos polímeros también se obtuvieron al depositar los monómeros por sublimación sobre un cristal de Au(111) previamente calentado a 200 °C. Se puede observar en las imágenes de STM de la Figura 66b-c como los grupos funcionales de los polímeros **214** (R = F) y **215** (R = OMe) promueven interacciones atractivas entre las cadenas y no siguen la alineación dictada por el sustrato como ocurre con **213** (R = H), dando como resultado estructuras paralelas y altamente orientadas. La configuración de los polímeros se puede deducir por las protuberancias brillantes características que representan los anillos de fenilo orientados perpendicularmente con respecto al núcleo de trifenileno y a la superficie.

**Figura 66.** Imágenes STM de los polímeros obtenidos a 200 °C sobre Au(111): a) **213** (R = H); b) **214** (R = OMe); c) **215** (R = F) (ICN2, Barcelona).

Finalmente, se llevó a cabo una etapa de calentamiento a 320 °C para inducir las reacciones de ciclodeshidrogenación y, por tanto, la formación de las nanocintas de grafeno funcionalizadas. En el caso de los polímeros **213** y **214**, se obtuvieron los GNRs esperados **216** (R = H) y **217** (R = F, Figura 67). La formación de estos GNRs, **216** y **217**, se pudo llevar a cabo mediante el proceso secuencial de polimerización/ciclodeshidrogenación descrito (a 200 °C y 320 °C, respectivamente) o en un único paso consistente en el calentamiento a 320 °C de los monómeros depositados. El grado de cobertura resultó ser un parámetro importante en la orientación de las nanocintas **216** y **217** respecto de la superficie metálica. La formación de estas GNRs en muestras de bajo grado de cobertura dio lugar a nanocintas espaciadas sin orientación preferida. Sin embargo, en las muestras con un alto grado de cobertura la movilidad se inhibe y se conserva la orientación de las cadenas, obteniéndose bloques compactos en 2D.

**Figura 67.** Imágenes STM de las nanocintas obtenidas a 320 °C sobre Au(111) de: a) **216**; b) **217**. (ICN2, Barcelona).

En el caso del polímero **215** funcionalizado con grupos OMe, las medidas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) demostraron que la nanocinta formada ya no contenía cantidades significativas de átomos de oxígeno, de lo que se deduce que los grupos OMe se disocian durante el calentamiento. Es un

resultado coherente ya que el enlace C-O tiene una energía de disociación inferior que el enlace C-F (Ph-O: 101 kcalmol<sup>-1</sup>, Ph-F: 127.2 kcalmol<sup>-1</sup>).<sup>171</sup>

Mediante cálculos DFT se demostró que no hay diferencias significativas en el *band gap* de los GNRs con diferente funcionalización, siendo 1.48 eV para **216** (R = H) y 1.49 eV para **217** (R = F). Sin embargo, estudios preliminares mediante espectroscopía de efecto túnel (STS) registraron para **217** la presencia de zonas de confinamiento cuántico localizadas en los átomos de flúor con un valor del *band gap* característico de 2.3 eV (Figura 68).

**Figura 68.** Caracterización electrónica del GNR fluorado **217** mediante STS.

Es importante destacar que, contrariamente a lo observado por Yamada (ver página 143)<sup>163</sup>, en la síntesis de las nanocintas **217** no se observa la pérdida de átomos de flúor en la etapa de ciclodeshidrogenación. Esto es debido a que en nuestro caso los átomos de F se encuentran alejados de las posiciones de ciclación. Este hecho ha permitido la obtención por primera vez de nanocintas fluoradas.

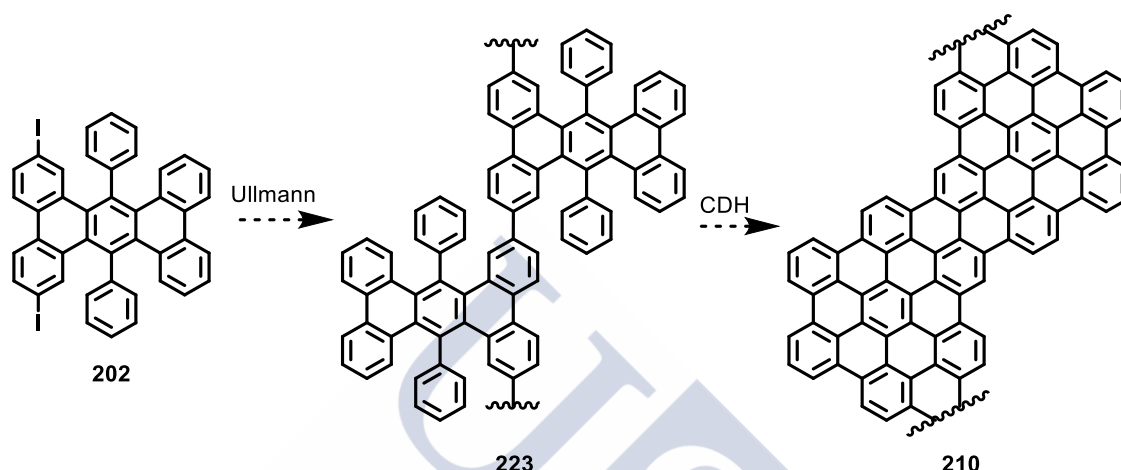
### 3.1.3. Derivado diyodado del fenantrotrifenileno

Nos planteamos a continuación la posibilidad de preparar el compuesto **202**, un monómero diyodado derivado del fenantrotrifenileno, para emplearlo como precursor del polímero **223** y del cGNR **210** (Esquema 79). Como se comentó anteriormente, este cGNR ya ha sido sintetizado mediante el monómero dibromado **209** (Esquema 73 de la

<sup>171</sup> a) Morita, Y.; Nishida, S. *Phenalenyls, Cyclopentadienyls, and Other Carbon-Centered Radicals*, en *Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Ed. Hicks, R., Wiley, **2010**. b) Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255.

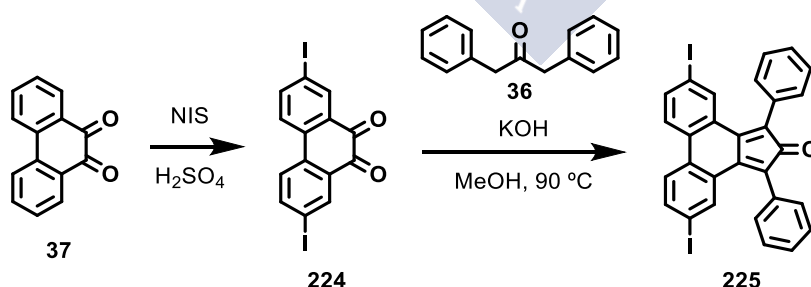
<sup>163</sup> Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Hayashi, R.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sato, S.; Yamada, H. *ACS Nano* **2017**, 11, 6204.

página 152).<sup>159</sup> Sin embargo, dado que la energía de enlace C-I es menor que la del enlace C-Br (Ph-I: 67 kcalmol<sup>-1</sup>, Ph-Br: 84 kcalmol<sup>-1</sup>),<sup>171</sup> la temperatura necesaria para realizar el acoplamiento de Ullmann sería previsiblemente menor al emplear nuestro monómero diyodado **202**. Esto podría ser especialmente útil para crecer GNRs sobre superficies no metálicas o sensibles al calentamiento.



**Esquema 79.** Aproximación para la preparación del cGNR **210** a partir del monómero **202**.

Siguiendo un procedimiento análogo al de la síntesis de la dienona **206** (Esquema 77, página 156), la dienona **225** fue preparada siguiendo una ruta sintética que implica el tratamiento de la fenantroquinona **37** con NIS en ácido sulfúrico para dar lugar al derivado diyodado **224** con un 90% de rendimiento. Posteriormente, la condensación de **224** con difenilacetona **36** dio lugar a la formación de la dienona **225** con un 75% de rendimiento (Esquema 80).

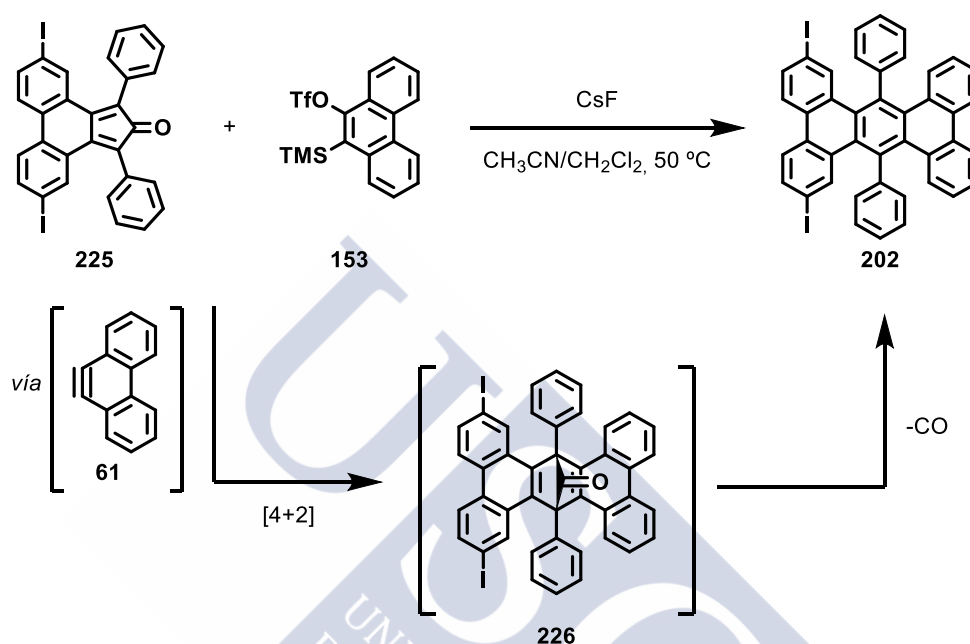


**Esquema 80.** Preparación de la dienona diyodada **225**.

<sup>159</sup> Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, 466, 470.

<sup>171</sup> a) Morita, Y.; Nishida, S. *Phenalenyls, Cyclopentadienyls, and Other Carbon-Centered Radicals*, en *Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*. Ed. Hicks, R., Wiley, **2010**. b) Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255.

A continuación, se preparará el monómero **202**, resultado de la reacción entre la dienona **225** y el arino **61**. Para ello se hizo reaccionar la dienona **225** con el triflato **153** en presencia de fluoruro de cesio, dando lugar al intermedio **226** que evolucionó por extrusión de CO hacia el compuesto **202**, aislándose con un 37% de rendimiento (Esquema 81).



Esquema 81. Obtención del monómero **202**.

Una vez obtenida y purificada la molécula **202** será estudiada por nuestros colaboradores para realizar estudios sobre superficie.

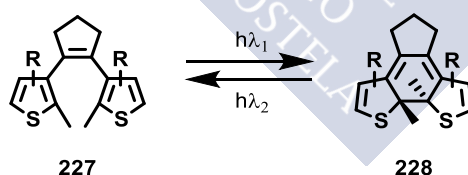
### 3.2. Monómeros para la formación de ftalocianinas sobre superficies

En este apartado nos planteamos la posibilidad de diseñar un monómero que formase sobre superficies una ftalocianina con un grupo fotocromático a modo de interruptor molecular (*switch*). El fotocromismo<sup>174</sup> se puede definir como un "cambio reversible, inducido por irradiación de luz, entre dos estados de una molécula que tienen diferentes espectros de absorción".<sup>174a</sup> Aunque el término "fotocromismo" indica un cambio de color como el efecto más obvio detectable de forma sencilla, este cambio

<sup>174</sup> a) Feringa, B. L.; Jager, W. F.; de Lange, B. *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267. b) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. (Eds), *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Springer **1999**. c) Brown, G. H. *Photochromism*. Wiley-Interscience, **1971**. d) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. (Eds), *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier **2003**. e) Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639. f) Feringa, B. L.; Browne, W.R. (Eds.), *Molecular Switches*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, **2011**.

está asociado con una modificación estructural y por tanto acompañado de una alteración en otras propiedades físicas y químicas. De esta forma, se pueden manipular la estructura geométrica, el potencial de oxidación/reducción, el índice de refracción o la constante dieléctrica entre otras propiedades. Todos estos cambios son el resultado de transformaciones químicas, que para la mayoría de los sistemas fotocromicos, son reacciones reversibles.

Los diariletenos<sup>175</sup> son sistemas fotocromicos especialmente estudiados como interruptores moleculares reversibles (Esquema 82). La reacción fotocromica involucrada es una reacción electrocíclica. Esta reacción puede transcurrir por vía térmica o fotoquímica, de acuerdo con los postulados de Woodward-Hoffman.<sup>176</sup> Según dichos postulados, una reacción electrocíclica que implica 6 electrones  $\pi$ , será conrotatoria (los orbitales atómicos de los grupos terminales giran en la misma dirección) si la reacción ocurre térmicamente; o será disrotatoria (los orbitales atómicos de los grupos terminales giran en direcciones opuestas) si ocurre fotoquímicamente. Esto determinará la estereoquímica del producto ciclado formado. En la reacción electrocíclica de los diariletenos intervienen 6 electrones  $\pi$  y está normalmente iniciada por irradiación con luz UV, por lo que será conrotatoria y la estereoquímica del sistema ciclado será *anti*. En el esquema 82 se muestra un ejemplo de reacción electrocíclica del diarileteno **227** para dar lugar a la estructura ciclada **228**.



**Esquema 82.** Ejemplo de compuesto fotocromico de tipo diarileteno.

<sup>175</sup> a) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. b) Szymanski, W.; Beierle, J. M.; Kistemaker, H. A. V.; Velema, W. A.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114. c) Carling, C.-J.; Boyer, J.-C.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10838. d) Suzuki, K.; Ubukata, T.; Yokoyama, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 765. e) Zhu, W. H.; Song, L. W.; Yang, Y. H.; Tian, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13388. f) Zou, Y.; Yi, T.; Xiao, S. Z.; Li, F. Y.; Li, C. Y.; Gao, X.; Wu, J. C.; Yu, M. X.; Huang, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15750. g) Wu, T. Q.; Barker, M.; Arafah, K. M.; Boyer, J.-C.; Carling, C.-J.; Branda, N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11106. h) Wu, N. M.-W.; Ng, M.; Yam, V. W.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*. DOI: 10.1002/anie.201806272.

<sup>176</sup> Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.



En general, los sistemas acíclico y ciclado de los diariletenos no se interconvierten entre sí mediante un proceso térmico,<sup>177, 175b, 175h</sup> pero la sustitución con grupos atractores de carga pueden disminuir la estabilidad del sistema ciclado.<sup>178</sup> Debido a su accesibilidad sintética y a la posibilidad de introducir diferentes sustituyentes, los diariletenos son candidatos prometedores para aplicaciones, como interruptores fotofísicos, puertas lógicas, almacenamiento de información, memoria óptica borrable, etc.<sup>179</sup> Aunque actualmente se utilizan principalmente materiales inorgánicos en lentes fotocromáticos y memorias ópticas, los materiales orgánicos como los diariletenos podrían reemplazarlos debido a su rendimiento mejorado y a su buena resistencia a la fatiga.

Teniendo en cuenta los antecedentes sobre la formación de ftalocianinas sobre superficies<sup>166, 167</sup> (ver página 145) y la experiencia de nuestros colaboradores en INA-Zaragoza en la reacción de tetramerización de *orto*-dicianoarilos para obtener ftalocianinas, en este apartado de la tesis nos propusimos la síntesis de monómeros que diesen lugar a ftalocianinas decoradas con grupos diarileno. De esta forma, se podrían generar estructuras sobre superficie con cuatro interruptores binarios. Concretamente, nos planteamos la síntesis de los ditienilderivados **203** y **205** (Esquema 83).

<sup>177</sup> a) Kellogg, R. M.; Groen, M. B.; Wynberg, H. J. *Org. Chem.* **1967**, 32, 3093. b) Nakamura, S.; Irie, M. J. *Org. Chem.* **1988**, 53, 6136.

<sup>175b</sup> Szymanski, W.; Beierle, J. M.; Kistemaker, H. A. V.; Velema, W. A.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6114.

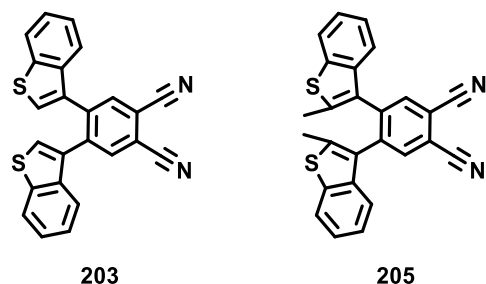
<sup>175h</sup> Wu, N. M.-W.; Ng, M.; Yam, V. W.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57. DOI: 10.1002/anie.201806272.

<sup>178</sup> Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J. M. *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275.

<sup>179</sup> a) Irie, M.; Matsuda, K. *Electron Transfer in Chemistry*. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2001**. b) Tsujioka, T.; Shimizu, M.; Ishihara, E. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 213506. c) Bianco, A.; Bertarelli, C.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G.; Giro, E.; Molinari, E. *Astron. Nachr.* **2005**, 326, 370. d) Tsujioka, T.; Iefuji, N.; Jiapaer, A.; Irie, M.; Nakamura, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 222102. e) Cheng, H. B.; Zhang, H. Y.; Liu, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10190. f) Chen, S. J.; Guo, Z. Q.; Zhu, S. Q.; Shi, W.; Zhu, W. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 5623.

<sup>166</sup> Abel, M.; Clair, S.; Ourdjini, O.; Mossoyan, M.; Porte, L. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1203.

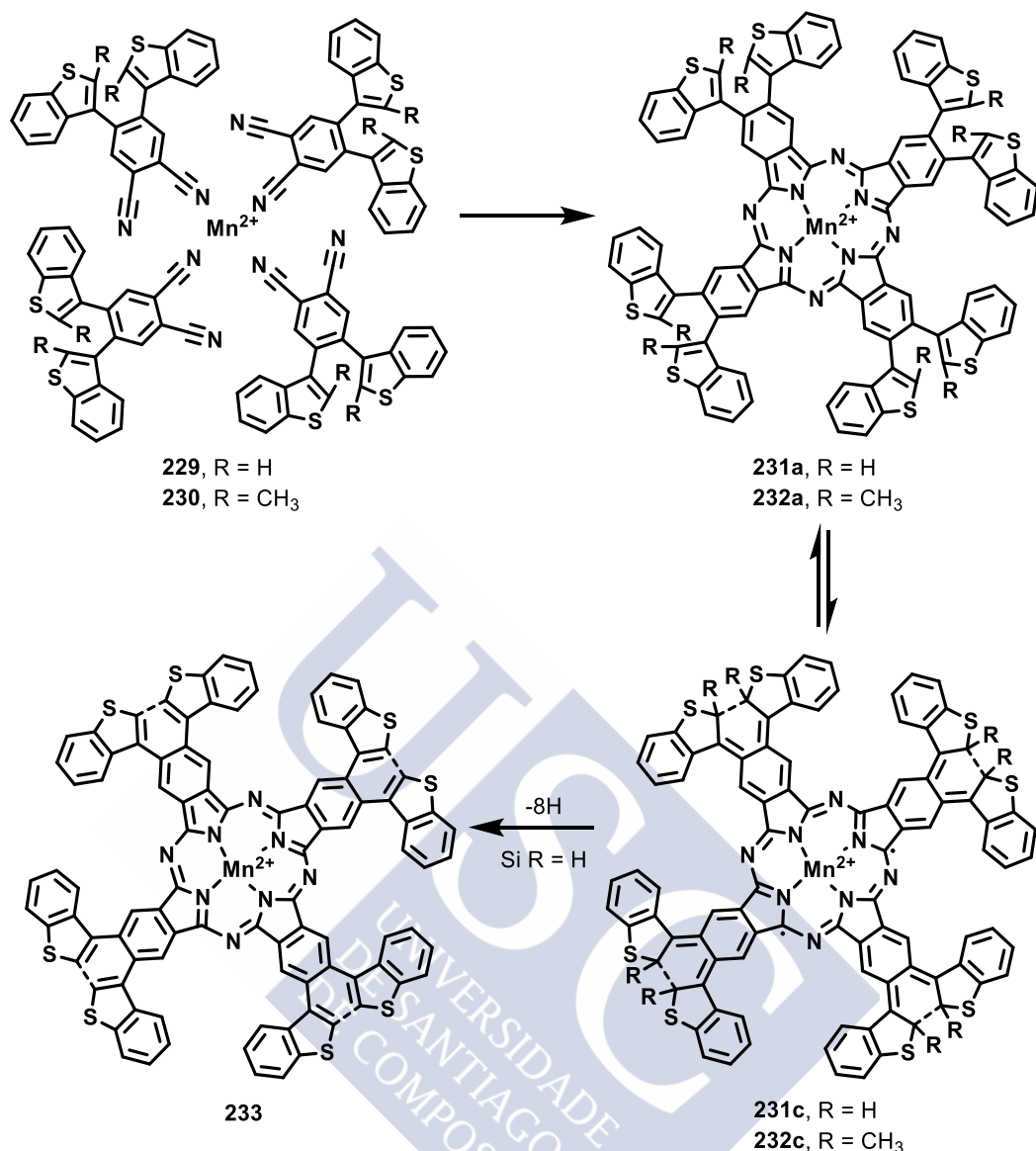
<sup>167</sup> Piantek, M.; Serrate, D.; Moro-Lagares, M.; Algarabel, P.; Pascual, J. I.; Ibarra, R. J. *Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 17895.



**Esquema 83.** Ditienilderivados **203** y **205**.

Los compuestos **203** y **205** son susceptibles de formar sobre superficies redes de coordinación metalorgánicas (MOCNs), **229** y **230**, respectivamente, y de ser tetramerizados posteriormente para formar las ftalocianinas **231a**, **232a** (la denominación *a* de la numeración hace referencia a sistema acíclico, Esquema 84). Cada una de estas ftalocianinas podrían experimentar reacciones electrocíclicas en superficie formándose los correspondientes isómeros ciclados **231c** y **232c** (la denominación *c* de la numeración hace referencia a sistema ciclado). Cabe destacar, que cada ftalocianina **231a** y **232a** posee cuatro diatiletlenos que pueden experimentar la ciclación. Por lo tanto, es posible la formación de 5 isómeros en función del número y la posición de los diariletlenos que sufran la ciclación: a) un único diarileteno; b) dos diariletlenos contiguos; c) dos diariletlenos no contiguos; d) tres diariletlenos; e) cuatro diariletlenos. Por simplicidad representaremos únicamente las estructuras en las que se ha producido la ciclación de los 4 diariletlenos. Además, sería posible la formación de distintos estereoisómeros.

En resumen, teniendo en cuenta las formas totalmente abiertas y las distintas posibilidades de ciclación, se obtendría un sistema fotocromico en superficie que tendría cuatro interruptores moleculares, con hasta seis posibilidades de configuración



**Esquema 84.** Formación sobre superficie de: a) tetrameros de coordinación **229** y **230**. b) ftalocianinas en su forma acíclica **231a** y **232a**. b) ftalocianinas en su forma ciclada **231c** y **232c**. c) ciclodeshidrogenación de **231c** para obtener **233**.

Curiosamente, si las cuatro unidades ditienilaril se encuentran en su conformación ciclada no es posible dibujar las estructuras en capa cerrada (capa de valencia llena en donde todos los electrones están apareados) y es por tanto previsible que la molécula tenga cierto carácter diradical. Este tipo de estructuras de capa abierta son de interés para aplicaciones en spintrónica molecular y en dispositivos electrónicos cuánticos.<sup>180</sup>

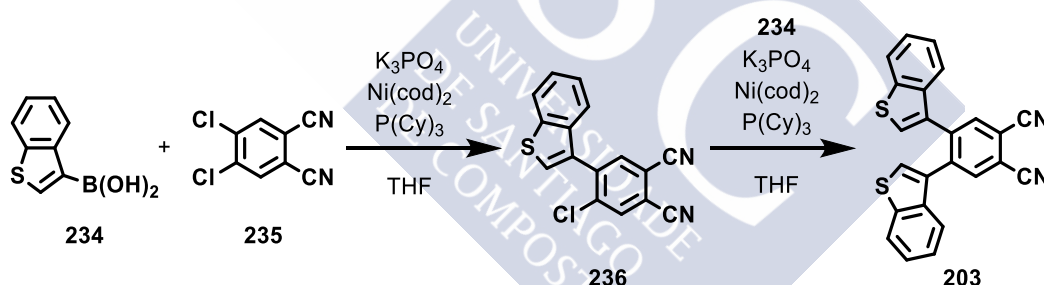
Cada una de las conformaciones posibles de **231c** podría sufrir una deshidrogenación, obteniéndose **233**, con 5 posibles situaciones de ciclodeshidrogenación en función al

<sup>180</sup> Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 197.

número de átomos de hidrógenos perdidos (una ciclodeshidrogenación total y cuatro parciales). Por simplicidad representaremos únicamente la estructura en la que se ha producido la pérdida de los 8 hidrógenos (Esquema 84).

### 3.2.1. Síntesis y propiedades de los monómeros **203** y **204**

Con el fin de sintetizar el monómero **203** se planteó el acoplamiento entre el ácido borónico **234** y el dicloroderivado **235**. Debido a la baja reactividad de los cloruros en reacciones de acoplamiento en comparación con otros haluros,<sup>181,182</sup> se optó por emplear níquel como catalizador.<sup>183</sup> Se procedió, por tanto, a la síntesis de **203** mediante un doble acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki catalizado por níquel (Esquema 85). Sin embargo, a pesar de emplear 4 equivalentes de **234** con respecto a **235**, se obtuvo el monómero monoacoplado **236** con un 45% de rendimiento, mientras que el producto diacoplado **203** se aisló con un rendimiento inferior al 10%. Por otro lado, el acoplamiento de **236** con **234** en las mismas condiciones dio lugar a **203** con un 40% de rendimiento.



**Esquema 85.** Doble acoplamiento C-C tipo Suzuki catalizado por níquel para la obtención del monómero **203**.

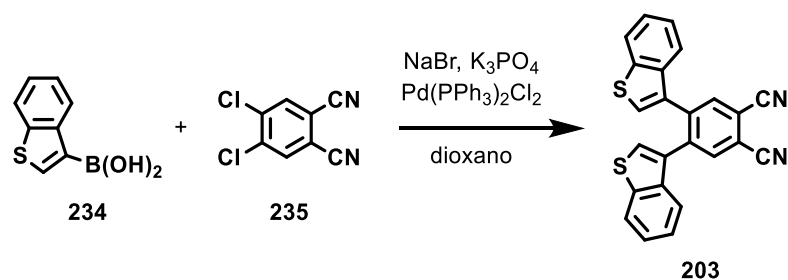
En 2012, el grupo de Zefirov describió el acoplamiento de ácidos borónicos sobre **235** empleando catálisis de Pd.<sup>184</sup> Debido al bajo rendimiento obtenido con Ni, decidimos emplear las condiciones descritas por el grupo de Zefirov (Esquema 86), obteniéndose el producto diacoplado **203** en un solo paso con un 74% de rendimiento.

<sup>181</sup> a) Lovell, J. M.; Joule, J. A. *Synth. Commun.* **1997**, 27, 1209. b) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633.

<sup>182</sup> Fitton, P.; Rick, E. A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.

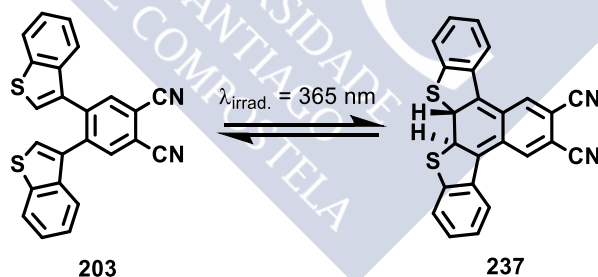
<sup>183</sup> Dong, C.-G.; Hu, Q.-S. *Synlett* **2012**, 23, 2121.

<sup>184</sup> Dubinina, T. V.; Trashin, S. A.; Borisova, N. E.; Boginskaya, I. A.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. *Dyes and Pigments* **2012**, 93, 1471.



**Esquema 86.** Doble acoplamiento C-C tipo Suzuki catalizado por paladio para la obtención del monómero **203**.

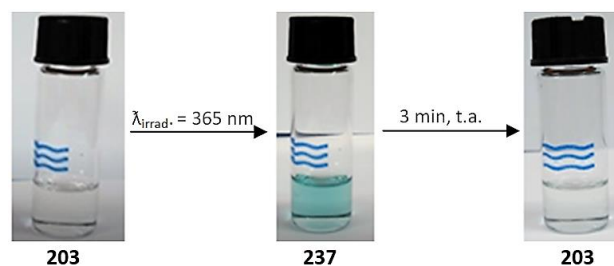
A continuación, se estudió el monómero **203** como sistema fotocromico. Efectivamente, al irradiar una disolución del compuesto **203** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 365 nm (lámpara VL-4LC de 4 W de potencia) en condiciones ambientales, se produjo la reacción electrocíclica de seis electrones para dar lugar al compuesto ciclado **237**. Como se comentó anteriormente, según las reglas de Woodward-Hoffmann, al tratarse de una reacción fotoquímica que implica seis electrones, la ciclación es conrotatoria, obteniéndose el compuesto **237** con los hidrógenos en *anti*.<sup>176</sup> Este proceso resultó ser reversible, y a los pocos segundos en ausencia de luz a 365 nm y condiciones ambientales se produjo la apertura térmica para formar el compuesto **203** (Esquema 87).



**Esquema 87.** Reacción electrocíclica de **203**.

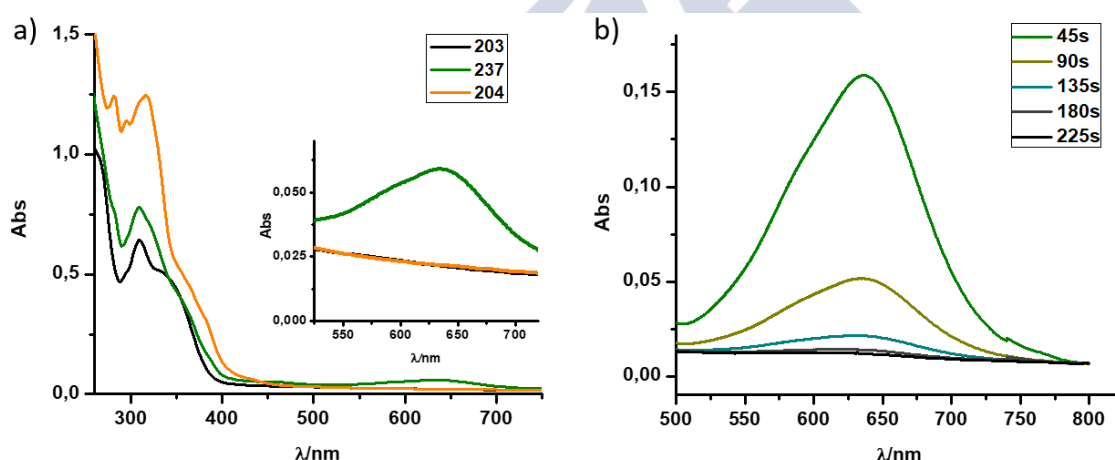
Como se explicó con anterioridad, al producirse una reacción electrocíclica se produce un cambio en el sistema conjugado y por tanto se produce un cambio en el color de la disolución. De esta manera, el color de la disolución cambia de transparente (**203**) a verde (**237**) cuando se aplica luz UV a 365 nm. Transcurridos unos minutos sin radiación a 365 nm, se recupera el color de la disolución inicial (Figura 69).

<sup>176</sup> Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.



**Figura 69.** Cambios en el color de **203** en disolución tras irradiar a 365 nm.

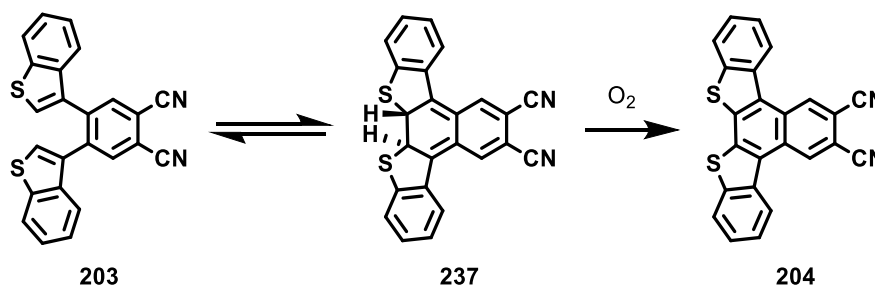
Se estudió el proceso fotocromático del monómero **203** en disolución con más detalle y se analizó por espectroscopia UV-VIS (Figura 70). El espectro de color negro de la Figura 70a se corresponde con la forma acíclica **203**, sin ningún tipo de irradiación. Al irradiar **203** a 365 nm durante 10s, una nueva banda se observó con un máximo a 640 nm (espectro de color verde de la Figura 70a), la cual se asocia a la estructura ciclada **237**. Se comprobó que éste era un proceso térmicamente reversible, ya que esta banda característica a 640 nm desaparece en función del tiempo, obteniéndose el espectro correspondiente a **203** (Figura 70b).



**Figura 70.** Espectro UV de a) **203**, **237** y **204** y b) variación de la intensidad de la absorción de **237** en función del tiempo transcurrido tras la irradiación de **203**.

Sin embargo, si una vez transformado **203** en **237** se mantiene la irradiación a 365 nm durante más de 300s, la banda característica de la forma ciclada **237** desaparece, registrándose el espectro de un nuevo compuesto que se asignó al compuesto deshidrogenado **204**. Posiblemente, al irradiar el compuesto **237** en presencia de

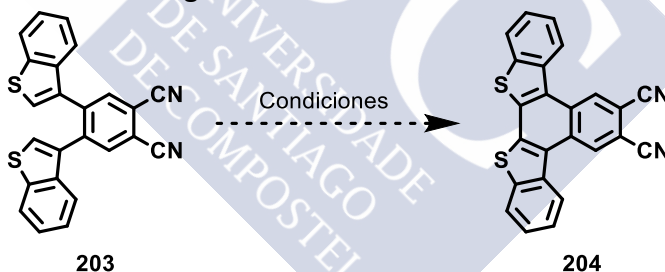
oxígeno, se produce su deshidrogenación, obteniéndose el compuesto **204** (Esquema 88).<sup>185</sup>



Esquema 88. Obtención del compuesto ciclodeshidrogenado **204**.

Con el objetivo de poder aislar y caracterizar el compuesto **204**, decidimos prepararlo de manera cuantitativa. Se probaron condiciones típicas de ciclodeshidrogenación como las mostradas en la entrada 1 y 2 de la Tabla 10. Sin embargo, sólo se obtuvieron productos de degradación en dichos casos. Por otro lado, se probaron condiciones básicas en presencia de Cu(II) (entradas 3 y 4 de la Tabla 10), pero no tuvo lugar la reacción, recuperándose el monómero **203**.

Tabla 10. Ensayos ciclodeshidrogenación de **203**.

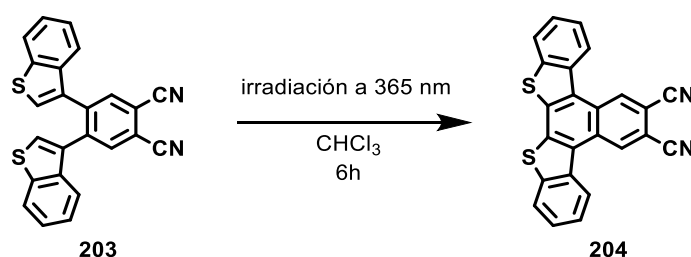


Entrada	Condiciones	$\eta$ ( <b>204</b> )/%
1	i. FeCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MeNO <sub>2</sub> ; ii. Zn	-
2	DDQ, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /TfOH-	-
3	i. LDA; ii. CuCl <sub>2</sub>	-
9	i. <i>n</i> -BuLi; ii. CuCl <sub>2</sub>	-

A continuación, se decidió extrapolar a un matraz de reacción las condiciones de irradiación anteriormente empleadas. Así, se irradió a 365 nm (lámpara VL-4LC de 4 W de potencia) una disolución del monómero **203** en cloroformo en un vial de vidrio

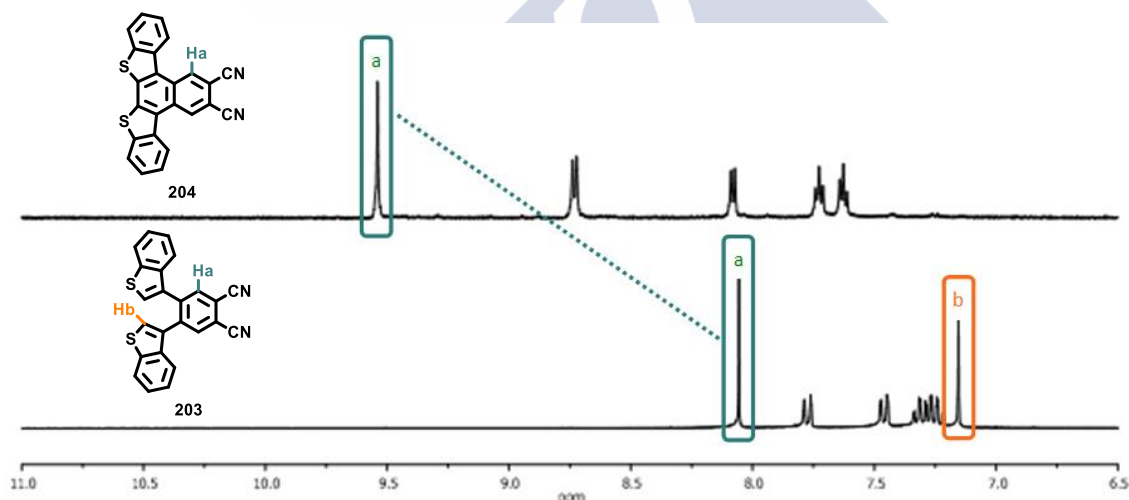
<sup>185</sup> Blackburn, E. V.; Timmons, C. J. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, 23, 482.

durante 6h en presencia de oxígeno, obteniéndose el producto ciclodeshidrogenado **204** (Esquema 89).



**Esquema 89.** Obtención del monómero ciclodeshidrogenado **204**.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **203** (Figura 71, abajo) se observan dos singletes característicos: a 7.15 ppm, correspondiente al hidrógeno en *orto* al azufre (Hb); y a 8.06 ppm, correspondiente al hidrógeno en *orto* al carbono unido al grupo ciano (Ha). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **204** (Figura 71, arriba), se puede observar cómo todas las señales se desapantallan y cómo desaparece el singlete correspondiente al protón en *orto* al azufre.



**Figura 71.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los monómeros **203** (abajo) y **204** (arriba).

### 3.2.2. Estudio del monómero **203** sobre Ag(111)

El monómero **203** se estudió sobre superficie de Ag(111) por el grupo del Dr. David Serrate (INA, Zaragoza). En primer lugar, se co-sublimó el monómero **203** junto con átomos de Mn formándose la red bidimensional que se muestra en la Figura 72. En ella, aparentemente cuatro moléculas del monómero **203** se coordinan a un átomo de Mn central (punto azul de la Figura 72b). A su vez, estos tetrámeros se autoensamblan



de manera regular dando lugar a la red bidimensional. Un aspecto interesante es la existencia de dos tipos de lóbulos, unos más intensos que otros, lo que sugiere la presencia de dos isómeros, que podrían corresponderse con las estructuras acíclica y ciclada de las unidades de ditieniaril. Además, se comprobó que mediante STM es posible manipular individualmente los tetrámeros, y los orbitales no se ven alterados tras la separación, lo que sugiere que la interacción entre los tetrámeros es no covalente.

**Figura 72.** a) Imagen STM a 77 K y UHV obtenida tras la coevaporación de moléculas de **203** y átomos de Mn sobre Ag(111). b) Ampliación de a) con estructuras de **203** superpuestas. Grupo del Dr. David Serrate (INA, Zaragoza).

El siguiente paso consistió en el calentamiento de la superficie para favorecer la formación de las ftalocianinas por formación de enlaces covalentes. Para ello, se calentó la superficie a 360 °C en condiciones de UHV. Mediante STM a 77 K se confirmó la formación de las ftalocianinas, detectándose tres tipos de estructuras covalentes diferentes, (Figura 73). Dos de estas estructuras son simétricas, aunque diferentes entre sí, y una es asimétrica. Se observaron transformaciones entre estas estructuras al aplicar diferentes voltajes con STM, lo que sugiere cambios entre formas cicladas y acíclicas. Al aplicar voltajes superiores a 2 V se observaron modificaciones irreversibles asociadas con la planarización de las moléculas, que se asoció con la formación de estructuras deshidrogenadas del tipo **233** (Esquema 84 de la página 165).

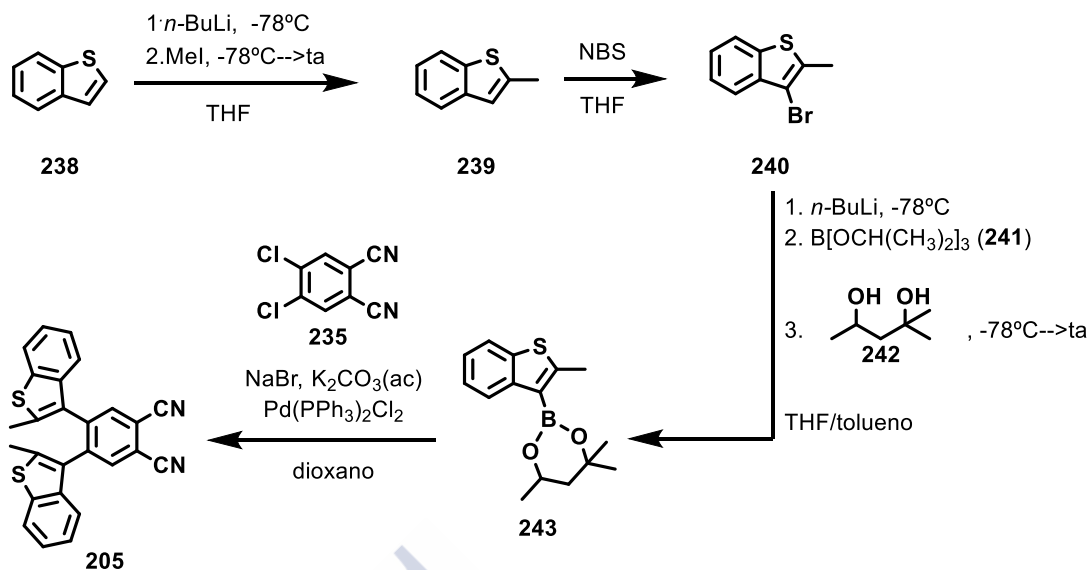
**Figura 73.** Imágenes STM a 77 K y UHV de las ftalocianinas formadas sobre Ag(111) tras el calentamiento a 360 °C. Grupo del Dr. David Serrate (INA, Zaragoza).

### 3.2.3. Preparación y propiedades del derivado metilado **205**

La reacción de deshidrogenación comentada anteriormente dificulta el empleo de estas estructuras como interruptores moleculares reversibles. Para evitar esta deshidrogenación, se decidió preparar un monómero sustituido con dos grupos metilo,<sup>186</sup> el compuesto **205** (Esquema 90). Para ello, se realizó en primer lugar la metilación del benzotiofeno **238**, obteniéndose **239** con un 73% de rendimiento. A continuación, se realizó la bromación selectiva de **239** con NBS para obtener **240** con un 78% de rendimiento, seguida de un intercambio del bromo por un grupo boronato, obteniéndose el compuesto **243** con un 70% de rendimiento. Finalmente, se realizó un doble acoplamiento cruzado C-C catalizado por Pd de tipo Suzuki entre **243** y **235**, dando lugar al monómero **205** con un 61% de rendimiento.

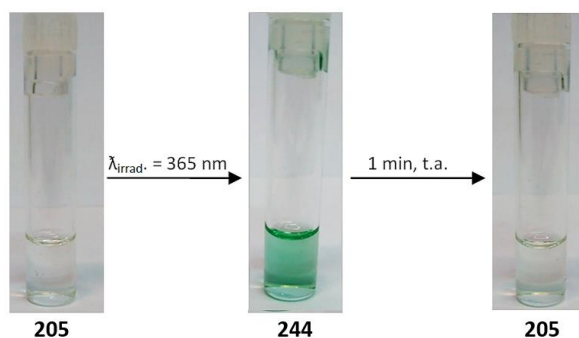
---

<sup>186</sup>a) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803. b) Uchida, K.; Nakamura, S.; Irie, M. *Res. Chem. Intermed.* **1995**, 21, 861.

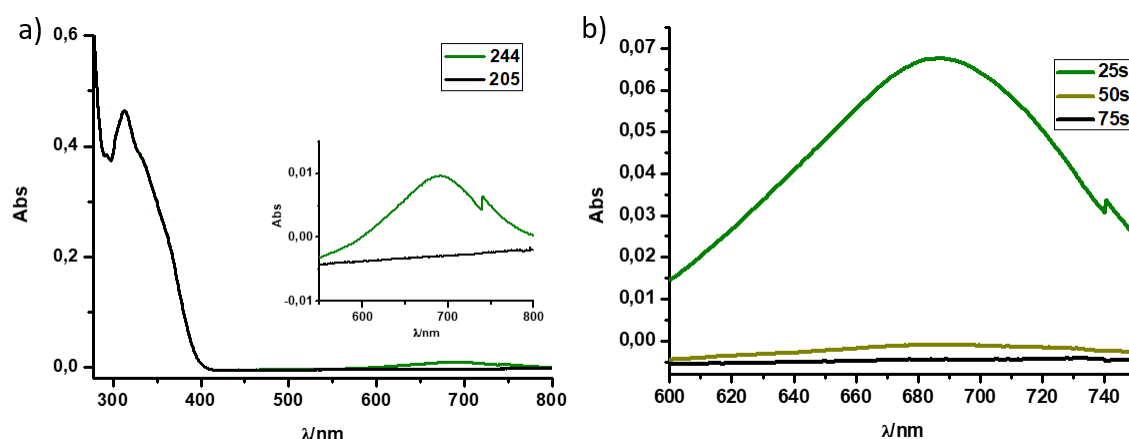

 Esquema 90. Obtención del monómero dimetilado **205**.

 Esquema 91. Reacción electrocíclica de **205**.

Como era de esperar, la molécula **205** también resultó ser un sistema fotocromático, y al irradiar a 365 nm (lámpara VL-4LC de 4 W de potencia) se produjo la reacción electrocíclica para dar lugar a **244** (Esquema 91). De nuevo, se trató de un proceso reversible, y a los pocos segundos sin irradiación tuvo lugar la apertura de **244** para formar **205** (Figura 74).


 Figura 74. Cambios en el color **205** en disolución tras irradiar a 365 nm.

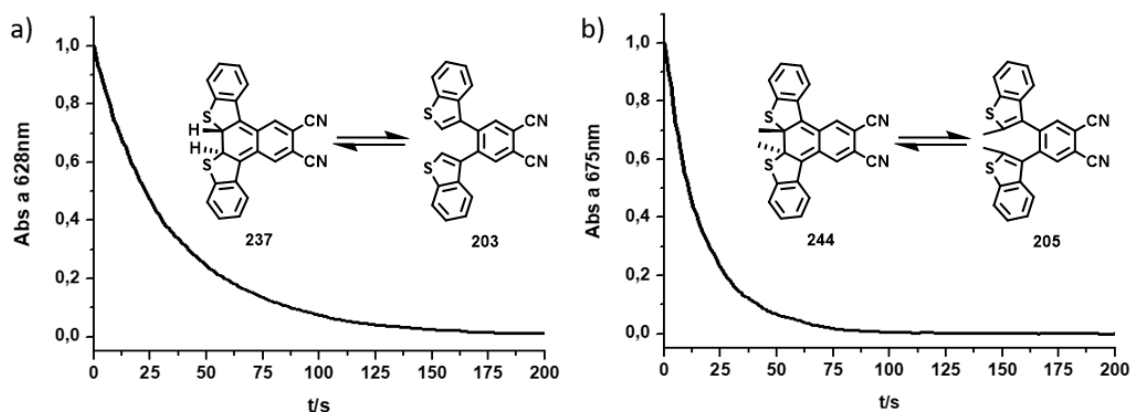
Se estudió el proceso fotocromático del monómero **205** en disolución por espectroscopia UV-VIS (Figura 75). El espectro de color negro de la Figura 75a es el obtenido para la forma acíclica **205**. Al irradiar una disolución de **205** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 365 nm, se observó la aparición de una nueva banda a 685 nm (espectro de color verde de la Figura 68a), la cual se asoció con la estructura ciclada **244**. Se comprobó que se trata de un proceso reversible, ya que la banda característica de 685 nm de **244** disminuye en función del tiempo (Figura 75b).



**Figura 75.** Espectro UV de a) **205** y **244**. b) Variación de la intensidad de la absorción de **244** en función del tiempo transcurrido tras la irradiación de **205**.

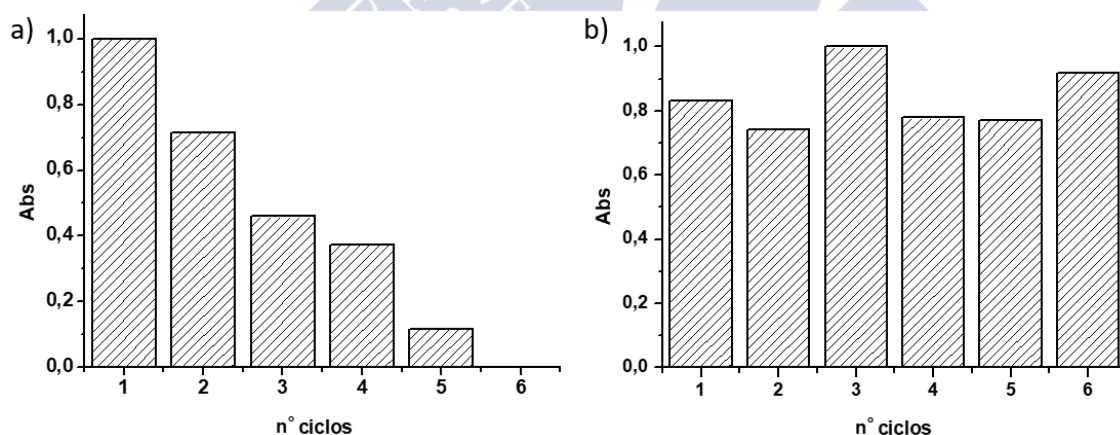
Se estudiaron y compararon las velocidades de conmutación de los monómeros **203** y **205**, que se muestran en la Figura 76 como curvas de decaimiento de los compuestos ciclados **237** y **244**, respectivamente.<sup>187</sup> Para ello, en condiciones ambientales (luz solar, T = 25 °C), se irradiaron **203** y **205** a 365 nm durante 25s obteniendo las correspondientes estructuras cicladas, **237** y **244**. A continuación, se monitorizó cómo disminuye la intensidad de las bandas características de las estructuras cicladas en función del tiempo. Se puede observar que, en ambos casos, sus conmutaciones son procesos muy rápidos, ya que a los 100 y 50s ya no quedan moléculas cicladas **237** y **244**, respectivamente.

<sup>187</sup> Li, W.; Jiao, C.; Li, X.; Xie, Y.; Nakatani, K.; Tian, H.; Zhu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4603.



**Figura 76.** Curvas de decaimiento de los monómeros a) **237** y b) **244**.

También se estudiaron y compararon las resistencias a la fatiga de estos equilibrios,<sup>187</sup> es decir, cuántos ciclos conmutables seguidos se pueden realizar. En la Figura 77 se puede observar que el equilibrio **205-244** posee una buena resistencia, ya que la intensidad de la absorbancia de la banda característica de **244** a 685 nm no disminuye en función del número de ciclos. Sin embargo, en el caso del equilibrio **203-237**, la intensidad de la banda característica de **237** a 640 nm sí disminuye, posiblemente debido a que se produce de forma competitiva la ciclodeshidrogenación irreversible de **237** en presencia de oxígeno.



**Figura 77.** Resistencia a la fatiga de los equilibrios a) **203-237** y b) **205-244**.

Actualmente, el grupo de Dr. David Serrate (INA, Zaragoza) está estudiando la polimerización de la molécula **205** sobre Ag(111) para la formación de la ftalocianina **232a** y analizar su conmutación hacia **232c** (Esquema 84 de la página 165).

<sup>187</sup> Li, W.; Jiao, C.; Li, X.; Xie, Y.; Nakatani, K.; Tian, H.; Zhu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4603.



## 4. Conclusiones del capítulo IV

En este capítulo se han sintetizado moléculas susceptibles de ser empleadas como monómeros para síntesis sobre superficies. Por un lado, se han preparado moléculas que poseen el núcleo de trifenileno **145**, **200**, **201** y **202** y se ha estudiado su reactividad sobre superficies por los grupos del Dr. Ignacio Pascual (CIC nanoGUNE, San Sebastián) y del Dr. Aitor Mugarza (ICN2, Barcelona). Se ha comprobado que algunos de estos monómeros dan lugar a las correspondientes cintas de grafeno (GNRs), mediante una secuencia de reacciones de tipo Ullmann seguidas de ciclodeshidrogenaciones. Concretamente, se ha comprobado que los sustituyentes F sobreviven al proceso de formación de GNRs sobre superficies. La caracterización electrónica mediante STS de este GNR funcionalizado con flúor registró un valor de *band gap* de 2.3 eV.

También se han preparado monómeros derivados de diarileteno **203**, **204** y **205** y se han estudiado sus procesos fotocromicos reversibles en disolución. Los estudios de su reactividad sobre Ag(111) realizados por el grupo del Dr. Serrate del INA de Zaragoza, han permitido la generación una ftalocianina con un sistema fotocromico con cuatro interruptores moleculares es su estructura.







## **CONCLUSIONES GENERALES**



## CONCLUSIONES GENERALES

Este trabajo de tesis doctoral describe la síntesis de compuestos policíclicos aromáticos con una gran diversidad estructural. El diseño de estas moléculas se ha realizado teniendo en cuenta la funcionalidad buscada en diferentes campos científicos, como la electrónica molecular, el análisis de mezclas moleculares complejas, la ciencia del grafeno o la síntesis sobre superficies.

Se han sintetizado y estudiado nuevos dibenzorubrenos, cuyas propiedades (*gap*, solubilidad, estabilidad) sugiere que se podrían emplear como semiconductores orgánicos.

Se han preparado nanografenos mediante química en disolución. En algunos casos se han optimizado las rutas sintéticas previamente descritas. En otros casos se han preparado nanografenos con estructuras novedosas, como son los híbridos con cajas moleculares o los nanografenos con simetría trigonal, potenciales precursores de estructuras nanoporosas. Se han introducido nuevas reacciones de arinos como la cotrimerización con alquenos piramidalizados o las cicloadiciones de arinos con estructuras de tipo grafeno.

Se ha introducido un método multidisciplinar para la identificación y síntesis de nuevos patrones moleculares. En este método la microscopía de fuerza atómica (AFM) orienta la elección de las estructuras a sintetizar. Se ha empleado este método para el estudio de las mezclas de la pirólisis del decano. Los resultados obtenidos demuestran la utilidad del método para la identificación de componentes en mezclas complejas.

Por último, se han preparado compuestos aromáticos funcionalizados para ser empleados como monómeros en la síntesis sobre superficies metálicas. Por un lado, se han obtenido derivados del trifenileno que han sido empleado para la preparación de nanocintas de grafeno (GNR). Por otro lado, se han sintetizado monómeros para la preparación sobre superficies de ftalocianinas que puedan actuar como interruptores moleculares.





## **PARTE EXPERIMENTAL**



## 1. Procedimientos generales

El material de vidrio empleado en las reacciones que exigieron condiciones anhidras se secó por calentamiento a 120 °C durante un mínimo de 10 horas y enfriamiento bajo atmósfera de argón.

Los disolventes anhidros empleados (THF, Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN y tolueno) se purificaron mediante un sistema SPS 800 manual de MBRAUN. La <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH, el TMSCl y la TMEDA utilizados se purificaron previamente siguiendo los procedimientos descritos por Armarego y Chai,<sup>188</sup> y se secaron inmediatamente antes de su uso por destilación desde un agente desecante adecuado (CaH<sub>2</sub>) y bajo atmósfera de argón. El Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> se preparó siguiendo un procedimiento experimental descrito previamente.<sup>189</sup> Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de ABCR GmbH, Sigma-Aldrich, Fluka o TCI y se emplearon sin purificación adicional excepto el CsF, que antes de su uso se deshidrató mediante calentamiento a vacío a 100 °C en un horno de bolas. Se emplearon *n*-BuLi y Bu<sub>4</sub>NF (TBAF) comerciales en disolución de hexano (aproximadamente 2.4 M, valoración con ácido difenilacético) y THF (1 M), respectivamente.

Para reacciones a -100 °C se empleó un baño de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> (líquido). Para reacciones a -78 °C se utilizó un baño de acetona/CO<sub>2</sub>.

Para cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 365 nm). Para cromatografía en columna a presión se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) Merck o gel de sílice Silicycle (230-400 mesh).

Para cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) se utilizó el equipo HP 5973 INERT acoplado a Agilent HP-5MS.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN y <sup>13</sup>C RMN se registraron a 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300), 400 y 101 MHz (espectrómetro Varian Inova-400) o 500 y 126

<sup>188</sup> Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5ª Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.

<sup>189</sup> Hegedus, L. S. *Palladium in Organic Synthesis, en Organometallics in Synthesis: A Manual*. Ed. Schlosser, M., John Wiley & Sons, New York, **1994**.

MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados. Los espectros bidimensionales NOESY, COSY se registraron en el espectrómetro Bruker AMX-500.

Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM ( $IE^+$ ) se realizaron a 70 eV en el equipo HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de alta resolución [EM alta resolución ( $IE^+$ )] se obtuvieron en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros de alta resolución de APCI se realizaron en el equipo Bruker Microtof. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector empleando como matriz ditranol (1,8,9-trihidroxiantraceno) y DCTB (trans-2-[3-(4-tert-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo).

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Büchi melting point B-540.

Los espectros de UV/Vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-630. La fluorescencia en disolución se registró en un espectrofluorímetro Fluoromax-2.

El estudio de difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro Bruker Kappa-APEX II.

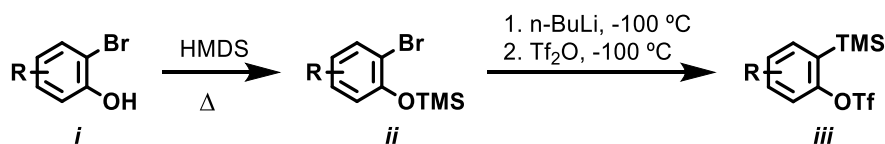
Las medidas electroquímicas se realizaron en un aparato C3 Cell Stand electrochemical station, equipado con el software BAS Epsilon (Bioanalytical Systems, Inc., Lafayette, IN). En todas las muestras se utilizó como disolvente  $CH_2Cl_2$  con una disolución del electrolito hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (0.1 M). Los electrodos utilizados fueron: disco de platino (diámetro = 0.2  $\mu m$ , electrodo de trabajo), hilo de platino (electrodo contador), disolución de Ag/AgCl (electrodo de referencia).

Las irradiaciones a 365 nm se realizaron con una lámpara VL-4LC de 4 W de potencia.



## 2. Síntesis de los precursores de arino

### 2.1. Procedimiento general para la preparación de los precursores de arino



Una disolución del *o*-bromohidroxiareno correspondiente *i* y HMDS (1.1 equiv) en THF (0.30 M) se calentó a reflujo durante 90 min en un matraz de fondo redondo provisto de refrigerante y bajo atmósfera de argón. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el exceso de HMDS y el NH<sub>3</sub> generado, obteniéndose el correspondiente sililéter *ii* de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF seco (0.15 M), se enfrió a -100 °C (temperatura externa del baño [Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>(l)]) y sobre la disolución resultante se añadió *n*-BuLi (1.1 eq.) gota a gota. Terminada la adición, se permitió subir la temperatura lentamente hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se adicionó lentamente Tf<sub>2</sub>O (1.2 eq.). La temperatura se dejó subir de nuevo a -80 °C y la reacción se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de NHCO<sub>3</sub>. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo (*iii*) correspondiente. Mediante este proceso se prepararon los triflatos **5**,<sup>109</sup> **137**,<sup>109</sup> **92**,<sup>109</sup> **153**,<sup>109</sup> y **124**;<sup>190</sup> Error! Marcador no definido.<sup>190</sup>

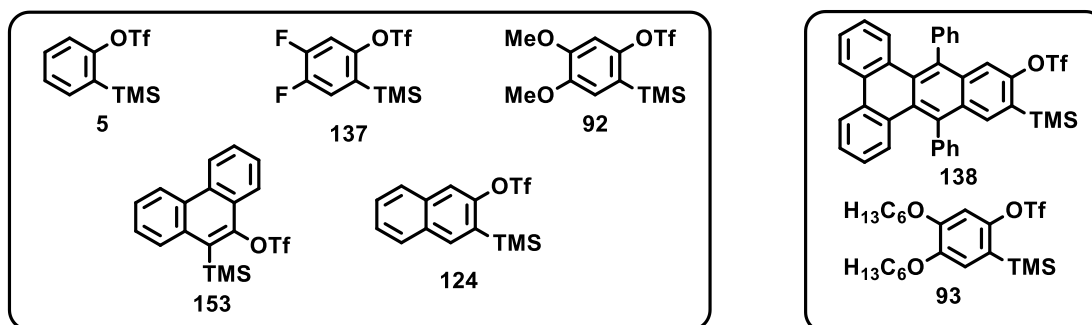
Los triflatos **136**<sup>93d</sup> y **93**<sup>110</sup> se prepararon de una manera similar, siguiendo procedimientos descritos.

<sup>109</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* 2002, 1454.

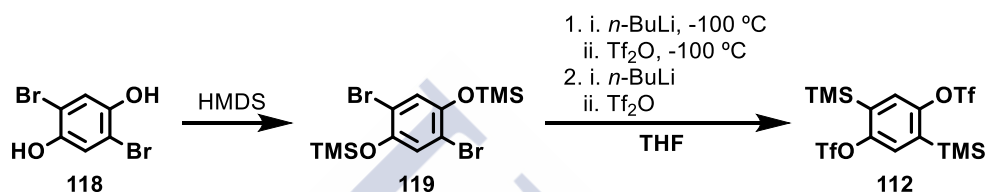
<sup>190</sup> Soe, W.-H.; Manzano, C.; Renaud, N.; de Mendoza, P.; De Sarkar, A.; Ample, F.; Hilwa, M.; Echavarren, A. M.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. *ACS Nano* **2011**, 5, 1436.

<sup>93d</sup> Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 173.

<sup>110</sup> Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7028.



## 2.2. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**112**)



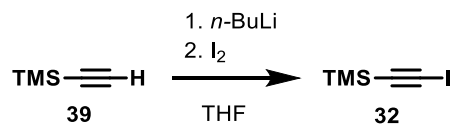
Una disolución del 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diol (**118**, 3.60 g, 13.5 mmol) y HMDS (6.46 mL, 2.2 equiv) en THF (8.00 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. A continuación, se evaporó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el exceso de HMDS y NH<sub>3</sub> generado. El residuo resultante, **119**, se disolvió en THF (97 mL), se enfrió a -100 °C y se adicionó *n*-BuLi (6.15 mL, 1.1 equiv) gota a gota vía jeringa. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se adicionó lentamente Tf<sub>2</sub>O (2.50 mL, 1.2 eq.). Después de la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C. La disolución resultante se enfrió de nuevo a -100 °C y se repitió la secuencia de adición de *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O en las mismas condiciones. La elaboración se realizó en frío utilizando una disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Una vez la disolución alcanzó temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3x20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, 1:9), obteniéndose el bistriflato **112** (4.12 g, 59%) como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 (s, 2H). 0.38 (s, 18H) ppm.<sup>112</sup>

<sup>112</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

### 3. Síntesis de los compuestos del Capítulo I

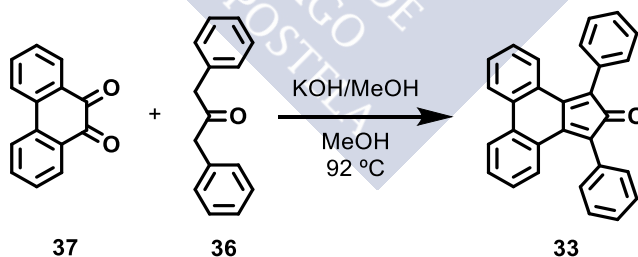
#### 3.1. Preparación del (yodoetinil)trimetilsilano (**32**)



En un matraz de fondo redondo de dos bocas y bajo atmósfera de argón, se enfrió a -78 °C una disolución de etiniltrimetilsilano (**39**, 2.8 mL, 20.0 mmol) en THF anhidro (25 mL). Se adicionó *n*-BuLi (8.0 mL, 20.0 mmol) gota a gota y la mezcla se dejó bajo agitación durante 10 min. Después, la reacción se levantó del baño y se dejó 15 min a t.a. A continuación, la mezcla se volvió a enfriar a -78 °C y se añadió I<sub>2</sub> (5.08 g, 20.0 mmol) en una sola porción. La mezcla se dejó a -78 °C durante 15h protegido de la luz. La disolución se concentró bajo presión reducida para eliminar el THF y posteriormente se destiló a una temperatura de 110 °C y a una presión de 150 mbar, obteniéndose (yodoetinil)trimetilsilano (**32**, 2.23 g, 50%) como un aceite ligeramente amarillento.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 0.18 (s, 9H) ppm.<sup>66</sup>

#### 3.2. Preparación de la 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**33**)



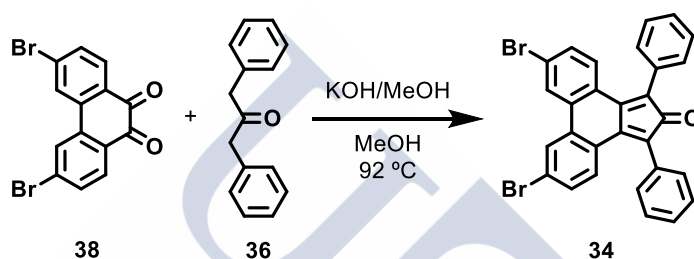
En un matraz de dos bocas, se disolvió la fenantreno-9,10-diona (**37**, 750 mg, 3.6 mmol) y la 1,3-difenilacetona (**36**, 800 mg, 3.8 mmol) en MeOH (43 mL). La mezcla se calentó a reflujo con agitación magnética y se añadió lentamente una disolución de KOH (200 mg) en MeOH (5 mL) mediante un embudo de adición de presión compensada. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 30 min y a continuación se enfrió en un baño agua/hielo para facilitar la precipitación del producto de reacción. El sólido

<sup>66</sup> Jahnke, E.; Weiss, J.; Neuhaus, S.; Hoheisel, T. N.; Frauenrath, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 388.

obtenido se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3x10 mL), obteniéndose la ciclopentadienona **34** (1.24 g, 90%) como un sólido negro.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.79 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 2H), 7.45-7.31 (m, 10H), 7.26 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.3 Hz, 2H), 6.93 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.1 Hz, 2H) ppm.<sup>65</sup>

### 3.3. Preparación de la 6,9-dibromo-1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**34**)



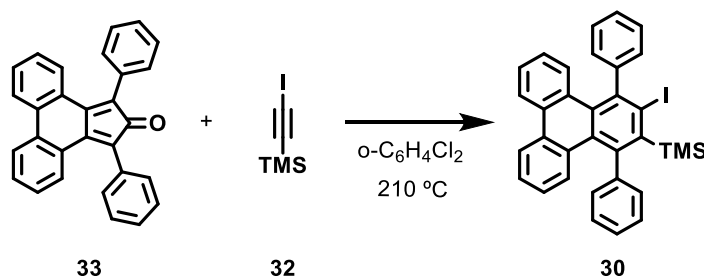
En un matraz de dos bocas, se disolvió la 3,6-dibromofenantreno-9,10-diona (**38**, 1.9 g, 5.19 mmol) y la 1,3-difenilacetona (**36**, 1.15 g, 5.45 mmol) en MeOH (50 mL). La mezcla se calentó a reflujo con agitación magnética y se añadió lentamente una disolución de KOH (500 mg) en MeOH (6 mL) mediante un embudo de adición de presión compensada. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 30 min y a continuación se enfrió en un baño agua/hielo para facilitar la precipitación del producto de reacción. El sólido obtenido se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3x15 mL), obteniéndose la ciclopentadienona **34** (2.37 g, 85%) como un sólido negro.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.85 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.36 (m, 12H), 7.08 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 2H) ppm.<sup>191</sup>

<sup>65</sup> Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 972

<sup>191</sup> Schwab, M. G.; Quin, T.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Feng, X.; Baumgarten, M.; Kim, H.; Laquai, F.; Schuh, S.; Trattng, R.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3001.

### 3.4. Preparación del (3-yodo-1,4-difeniltrifenilen-2-il)trimetilsilano (**30**)

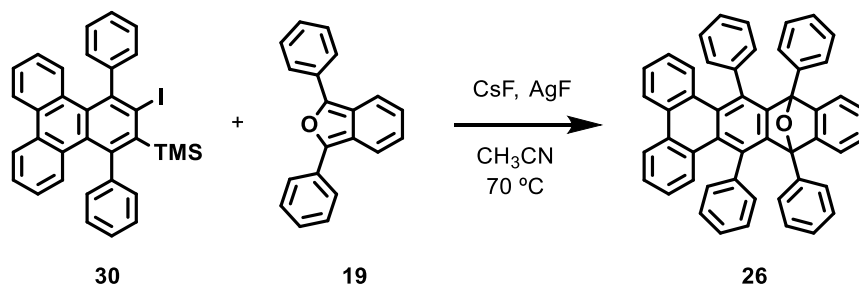


Sobre una disolución de 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1,2-b:4,5-b']fenantren-2-ona (**33**, 106.5 mg, 0.279 mmol) en *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) se adicionó (yodoetilil)trimetilsilano (**32**, 44 µL, 0.279 mmol). Se burbujeó una corriente de argón durante 10 min. A continuación, la mezcla se calentó a reflujo y bajo atmósfera de argón durante 16h. La disolución se concentró bajo presión reducida y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, 1:3) aislándose el (3-yodo-1,4-difeniltrifenilen-2-il)trimetilsilano (**30**, 123 mg, 70%) como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.35 (dd, *J* = 7.7, 3.2 Hz, 2H), 7.50 (dd, *J* = 8.5, 0.7 Hz, 1H), 7.46 – 7.29 (m, 12H), 7.24 (m, 1H), 7.05 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.2 Hz, 1H), 6.94 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.3 Hz, 1H), 0.16 (s, 9H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 147.46 (C), 147.23 (C), 145.40 (C), 144.45 (C), 142.54 (C), 132.75 (CH), 132.63 (2CH), 131.90 (C), 131.65 (C), 130.69 (C), 130.34 (C), 130.17 (CH), 129.94 (C), 129.82 (CH), 129.06 (CH), 128.88 (CH), 128.38 (CH), 128.03 (CH), 127.12 (CH), 126.53 (CH), 125.86 (CH), 125.36 (CH), 123.44 (CH), 123.23 (CH), 112.04 (C), 3.46 (CH<sub>3</sub>) ppm. **EM (IE) alta resolución** para C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>ISi, calculado: 578.0927, experimental: 578.0929.<sup>63</sup>

<sup>63</sup> Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

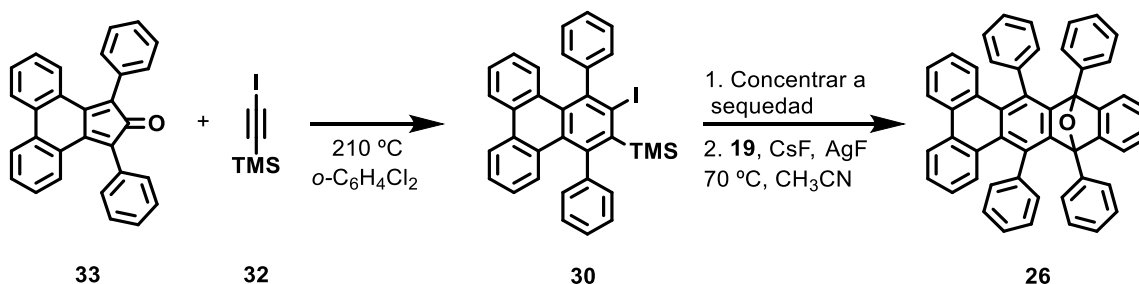
### 3.5. Preparación del tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[*a,c*]tetraceno (**26**)



Sobre una disolución de (3-yodo-1,4-difeniltrifenil-2-il)trimetilsilano (**30**, 100 mg, 0.173 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (7 mL) se añadió isobenzofurano **19** (73 mg, 0.260 mmol). Se realizaron 3 ciclos de argón-vacío y a continuación se añadió AgF anhidro (65 mg, 0.519 mmol) y CsF anhidro (131 mg, 0.865 mmol). Se realizaron de nuevo 3 ciclos de argón-vacío y la mezcla se calentó a 72 °C bajo atmósfera de Ar durante 16h. La suspensión obtenida se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano de 1:3 a 1:2) aislándose el 9,10,15,16-tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[*a,c*]tetraceno (**26**, 48.2 mg, 43% ) como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.36 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.19 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 7.06 – 6.98 (m, 8H), 6.92 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (298 K, 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.07 (2C), 147.55 (2C), 140.36 (2C), 136.13 (2C), 132.60 (2C), 131.60 (2C), 131.21 (4CH), 130.98 (2C), 130.72 (2C), 129.64 (2CH), 128.29 (4CH), 128.09 (4CH), 127.78 (4CH), 127.39 (2CH), 126.89 (2CH), 126.25 (2CH), 126.00 (2CH), 125.24 (2CH), 123.15 (2CH), 122.35 (2CH), 91.31 (2C) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 648 (M<sup>+</sup>, 77), 630 (100), 543 (55). EM (IE) alta resolución para C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>O, calculado: 648.2453, experimental: 648.2447.

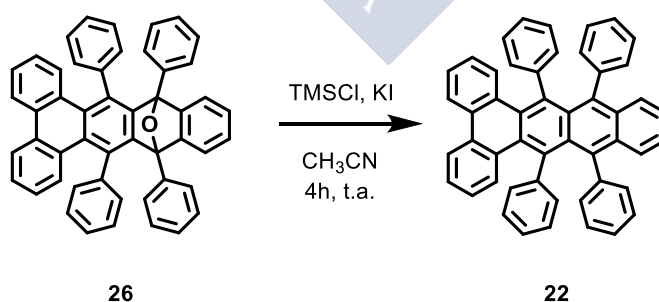
### 3.6. Preparación del tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[*a,c*]tetraceno (**26**) en *one pot*



Una disolución de la ciclopentadienona **33** (100 mg, 0.262 mmol) y el (yodoetinizil)trimetilsilano (**32**, 42  $\mu\text{L}$ , 0.262 mmol) en *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (4.5 mL), se calentó a 210 °C durante 16h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en CH<sub>3</sub>CN seco (13 mL) bajo atmósfera de argón. Sobre la disolución, se añadió el isobenzofurano **19** (106 mg, 0.393 mmol), AgF (98.9 mg, 0.786 mmol) y CsF (199 mg, 1.31 mmol). La mezcla se mantuvo a reflujo durante 16h. El disolvente se eliminó a presión reducida, y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano de 1:3 a 1:2), obteniéndose el compuesto **26** (68 mg, 41%) como un sólido blanco.

Para ver datos espectroscópicos, ver sección 3.5.

### 3.7. Preparación del 9,10,15,16-tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**22**)



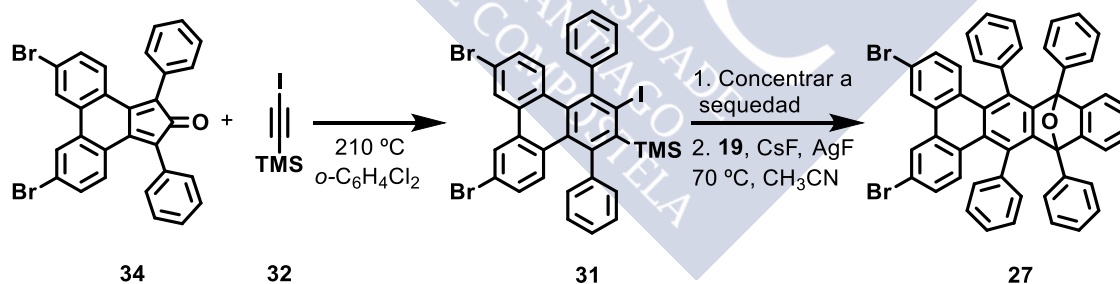
Sobre una disolución del epoxidibenzo[*a,c*]tetraceno **20** (60 mg, 0.092 mmol) y KI (27.4 mg, 0.165 mmol) en CH<sub>3</sub>CN (2,5 mL) se añadió lentamente TMSCl previamente destilado (23  $\mu\text{L}$ , 0.184 mmol). Se dejó bajo agitación y atmósfera de argón durante 4h a t.a. La reacción se elaboró con H<sub>2</sub>O y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo



con Et<sub>2</sub>O (2x5 mL). Las fases orgánicas se lavaron con disolución saturada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2x5 mL) y posteriormente con disolución saturada de NaCl (5 mL). Estas fases orgánicas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de 5:1 a 2:1) aislándose tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**17**, 20 mg, 40%) como un sólido amarillo.

**<sup>1</sup>H RMN** (243 K, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.05 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 2H), 7.34 (dd, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 2H), 7.22 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.11 – 6.97 (m, 12H), 6.82 – 6.74 (m, 6H), 6.65 (dd, *J* = 15.2, 8.0 Hz, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (298 K, 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 142.33 (2C), 140.49 (2C), 136.24 (2C), 134.44 (2C), 132.73 (2C), 132.59 (2C), 131.92 (2C), 130.87 (2C), 129.61 (4CH), 127.69 (2C), 126.85 (6CH), 126.54 (4CH), 126.31 (4CH), 126.01 (4CH), 125.60 (6CH), 125.16 (2CH), 123.55 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 632 (M<sup>+</sup>, 100), 555 (8), 478 (11). **EM (IE) alta resolución** para C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>, calculado: 632.2504, experimental: 632.2504. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>: 255, 332, 345, 425, 451, 479 nm.

### 3.8. Preparación del dibromoepoxididibenzo[*a,c*]tetraceno (**27**)



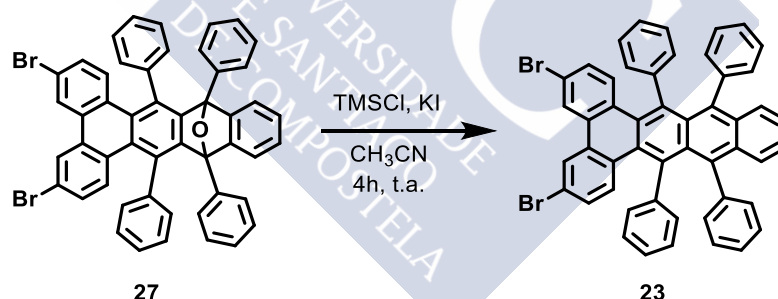
Sobre una disolución de 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-ona (**34**, 150 mg, 0.279 mmol) en *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2.8 mL, 0.1 M) se adicionó (iodoetnil)trimetilsilano (**32**, 44 μL, 0.279 mmol). Se burbujeó una corriente de argón durante 10 min. A continuación, la mezcla se calentó a reflujo a 210 °C y bajo atmósfera de argón durante 16h. La disolución se concentró bajo presión reducida y se disolvió en CH<sub>3</sub>CN (4.2 mL). Sobre este crudo se añadió 1,3-difenilisobenzofurano (**19**, 113 mg, 0.420 mmol). Se realizaron ciclos de argón-vacío. Posteriormente, se añadió AgF (105 mg, 0.837 mmol) y CsF anhidro (217 mg, 1.42 mmol). La mezcla de reacción se agitó bajo atmósfera



inerte y a 70 °C durante 20h. A continuación, se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 3:1 a 2:1) aislándose 3,6-dibromo-9,10,15,16-tetrafenil-10,15-dihidro-10,15-epoxidibenzo[*a,c*]tetraceno (**27**, 115 mg, 51%) como un sólido blanco.

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $\delta$  8.37 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 7.71 (dd,  $J$  = 5.3, 3.0 Hz, 2H), 7.42 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H), 7.38 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H), 7.20 (dd,  $J$  = 5.5, 2.9 Hz, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 7.13 – 7.06 (m, 6H), 7.06 – 6.95 (m, 10H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 150.91 (2C), 148.32 (2C), 139.83 (2C), 135.93 (2C), 132.68 (2C), 132.24 (2C), 131.37 (2CH), 131.12 (4CH), 130.38 (2C), 129.90 (2C), 128.88 (2CH), 128.41 (4CH), 128.30 (4CH), 127.91 (4CH), 127.59 (2CH), 127.31 (2CH), 126.22 (2CH), 125.90 (2CH), 122.53 (2CH), 120.94 (2C), 91.34 (2C) ppm. **EM (IE)**,  $m/z$  (%): 806 ( $\text{M}^+$  100), 701 (61), 461 (16), 105 (91). **EM (IE) alta resolución** para  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{OBr}_2$ , calculado: 804.0663, experimental: 804.0665.

### 3.9. Preparación del 3,6-dibromo-9,10,15,16-tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**23**)

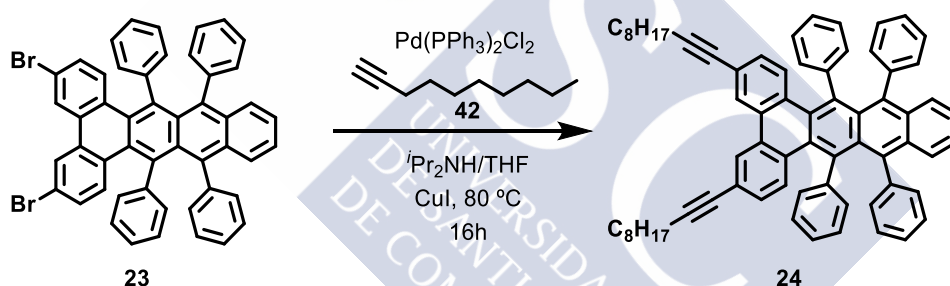


Sobre una disolución de dibromoepoxidibenzo[*a,c*]tetraceno (**27**, 50 mg, 0.062 mmol) y KI (16.6 mg, 0.11 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1.7 mL) se añadió lentamente TMSCl previamente destilado (16  $\mu\text{L}$ , 0.124 mmol). Se realizaron 3 ciclos argón-vacío y la mezcla se dejó bajo agitación y atmósfera de argón durante 4h a t.a. A continuación, se adicionó  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2x5 mL) y posteriormente con disolución saturada de  $\text{NaCl}$  (5 mL). Estas fases orgánicas se secaron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 5:1 a 2:1)

aislándose 3,6-dibromo-9,10,15,16-tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**23**, 26 mg, 53%) como un sólido amarillo.

**<sup>1</sup>H NMR** (243 K, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.09 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.83 (dd, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 2H), 7.39 (dd, *J* = 6.9, 3.2 Hz, 2H), 7.18 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.14 – 6.98 (m, 12H), 6.89 (dd, *J* = 9.0, 1.8 Hz, 2H), 6.87-6.79 (m, 4H), 6.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.46 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (298 K, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 142.06 (4C), 140.53 (4C), 136.72 (2C), 135.28 (2C), 133.57 (4C), 132.62 (2C), 131.43 (4CH), 129.32 (4CH), 127.05 (4CH), 126.56 (4CH), 126.53 (6CH), 126.40 (4CH), 125.64 (4CH), 121.42 (2C) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 790 (M<sup>+</sup>, 100), 713 (9), 634 (11). **EM (IE) alta resolución** para C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>, calculado: 788.0714, experimental: 788.0711. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$ : 263, 336, 351, 430, 455, 483 nm.

### 3.10. Preparación del 3,6-di(dec-1-in-1-il)-9,10,15,16-tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**24**)

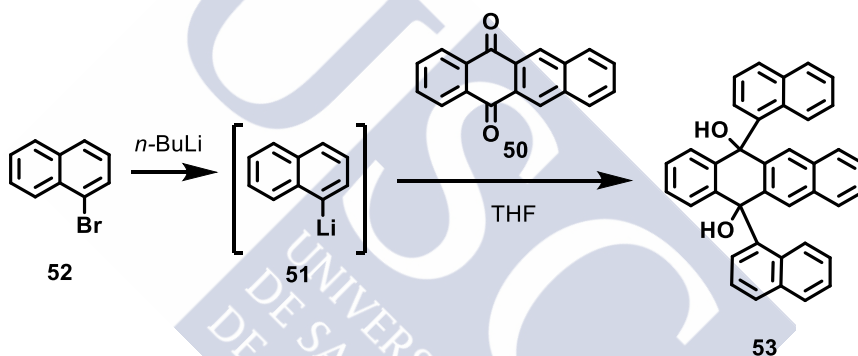


Sobre una disolución de 3,6-dibromo-9,10,15,16-tetrafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**23**, 42 mg, 0.053 mmol) en *i*Pr<sub>2</sub>NH/THF anhidro 1:1 (6 mL) se adicionó CuI (0.50 mg, 0.0030 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (1.9 mg, 0.0030 mmol). A continuación, se añadió 1-decino (**42**, 0.192 mL, 1.066 mmol) y la mezcla se desoxigenó mediante una corriente de argón durante 10 min. La mezcla se calentó a 80 °C a reflujo y bajo atmósfera de argón. Tras 16h de reacción, se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de 3:1 a 1:0) aislándose el compuesto **24** (35 mg, 70%) como un sólido naranja (p.f.: 198-200 °C).

**<sup>1</sup>H RMN** (243 K, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.07 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 6.9, 3.3 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 6.9, 3.3 Hz, 2H), 7.14 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.08 – 6.95 (m, 10H), 6.85 – 6.73 (m, 6H), 6.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 2.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.62 – 1.49 (m, 4H), 1.44 – 1.34 (m, 4H), 1.32 – 1.20 (m, 16H), 0.86 (t, *J* =

6.9 Hz, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.25 (2C), 140.57 (2C), 136.49 (2C), 134.92 (2C), 133.57 (4CH), 132.99 (2CH), 132.71 (2C), 132.48 (2CH), 132.13 (2C), 131.39 (2C), 131.17 (2C), 129.59 (2CH), 128.98 (2CH), 128.86 (2CH), 128.02 (2CH), 127.50 (2C), 127.42 (2CH), 127.02 (2CH), 126.79 (2CH), 126.73 (2CH), 126.49 (2CH), 126.23 (2CH), 125.42 (2CH), 122.59 (2C), 91.36 (2C), 80.84 (2C), 32.00 (4CH<sub>2</sub>), 29.34 (4CH<sub>2</sub>), 29.29 (4CH<sub>2</sub>), 29.10 (4CH<sub>2</sub>), 28.94 (4CH<sub>2</sub>), 22.82 (4CH<sub>2</sub>), 19.66 (4CH<sub>2</sub>), 14.27 (6CH<sub>3</sub>) ppm. EM (APCI (M+1)) alta resolución para  $\text{C}_{70}\text{H}_{65}$ , calculado: 905.5081, experimental: 905.5082. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 264, 337, 354, 428, 457 y 487 nm.

### 3.11. Preparación del 5,12-di(naftalen-1-il)-5,12-dihidotetracen-5,12-diol (53)

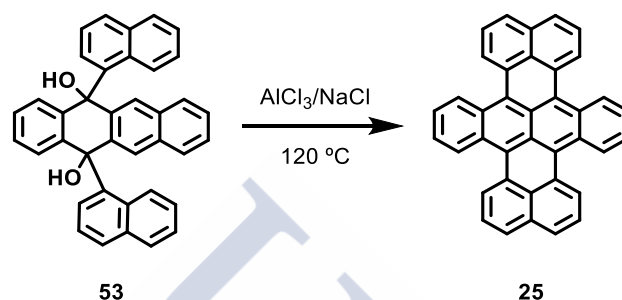


Sobre una disolución de 1-bromonaftaleno (**52**, 642 mg, 3.12 mmol) en THF seco (14 mL, 0.2 M) a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera de argón, se añadió *n*-BuLi (1.53 mL, 2.24 M) gota a gota. Después de 10 min a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se dejó que la disolución alcanzara t.a. y se adicionó la tetracenoquinona (**50**, 200 mg, 0.775 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación bajo atmósfera inerte durante 135 min. Se adicionó  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 mL), y las fases se separaron. La fase acuosa se lavó con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se precipitó en tolueno y se filtró. El sólido se lavó repetidamente con tolueno caliente y se secó bajo presión reducida, obteniéndose **53** como un sólido blanco (479 mg, 65%).

$^1\text{H}$  RMN (363 K, 300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.06 (dd,  $J = 7.1, 0.8$  Hz, 2H), 7.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.26 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.19 – 7.05 (m, 4H), 6.92 (s, 2H), 6.85 (dd,  $J = 6.2, 3.3$  Hz, 2H), 6.63 – 6.49 (m, 4H), 6.45 – 6.24 (m, 6H), 5.53 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (363 K, 75

MHz, DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 144.05 (2C), 139.13 (2C), 138.64 (2C), 133.94 (2C), 131.95 (2C), 129.37 (2C), 128.10 (2CH), 127.92 (2CH), 127.76 (2CH), 127.15 (4CH), 126.89 (2CH), 125.56 (2CH), 124.82 (2CH), 124.46 (4CH), 124.44 (4CH), 73.96 (2C) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>, calculado: 515.2006, experimental: 515.2001.

### 3.12. Preparación del tribenzo[de,h,k]nafto[1,2,3,4-rst]pentafeno (**25**)



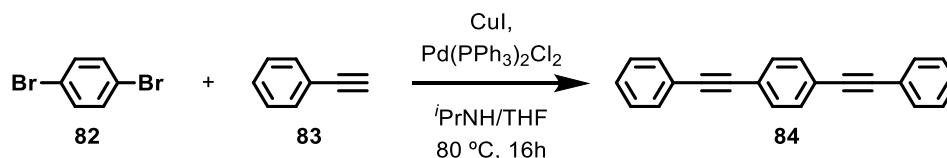
Una mezcla de AlCl<sub>3</sub> anhidro (1.75 g, 13.1 mmol) y NaCl anhidro (199 mg, 3.41 mmol) se fundieron a 160 °C en un matraz provisto de agitación, con una purga para la eliminación del HCl(g) formado. Una vez fundidas, la temperatura se estabilizó a 120 °C y se añadió el diol **53** (100 mg, 0.195 mmol). La mezcla de reacción se dejó bajo agitación durante 10 min. Finalizados estos 10 min, se añadió HCl (20 mL, 10% en H<sub>2</sub>O) cuidadosamente sobre la disolución caliente. La suspensión se filtró y el sólido se lavó con H<sub>2</sub>O caliente (15 mL) y una disolución de NH<sub>3</sub> (20 mL, 15% en H<sub>2</sub>O) caliente. Por último, el precipitado se lavó repetidamente con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5x5 mL) y se secó, obteniéndose así un sólido verde (**25**, 87.5 mg, 50%).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.78 (dd, *J* = 6.7, 3.4 Hz, 4H), 8.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.73 (t, 4H), 7.49 (dd, *J* = 6.8, 3.2 Hz, 4H) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>38</sub>H<sub>21</sub>, calculado: 477.1638, experimental: 477.1655. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$ : 286, 310, 368, y 734 nm.<sup>76</sup>

<sup>76</sup> Clar, E.; Willicks. W. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1205.

## 4. Síntesis de los compuestos del Capítulo II

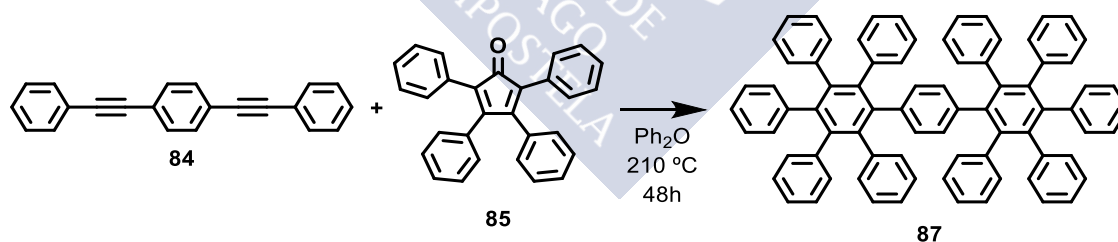
### 4.1. Preparación del 1,4-bis(feniletinil)benzeno (**84**)



Sobre una disolución del dibromobenceno **82** (150 mg, 0.641 mmol) en  $i\text{Pr}_2\text{NH/THF}$  anhidro 1:1 (7 mL) se adicionó CuI (6.1 mg, 0.032 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (22.5 mg, 0.032 mmol). A continuación, se añadió el alquino **83** (0.41 mL, 3.85 mmol) y la mezcla se desoxigenó mediante una corriente de argón durante 10 min. La mezcla se calentó a 80 °C a reflujo y bajo atmósfera de argón. Tras 16h de reacción, se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano) aislándose el triino **84** (145 mg, 82%) como un sólido blanco.

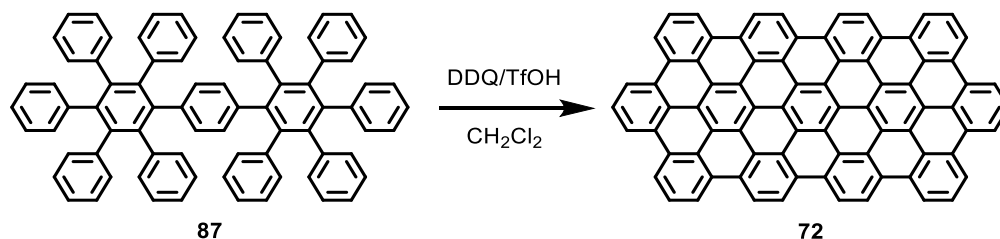
$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.58 – 7.48 (m, 8H), 7.42 – 7.30 (m, 6H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 131.76 (4CH), 131.66 (4CH), 128.58 (2CH), 128.52 (4CH), 123.23 (2C), 123.17 (2C), 91.38 (2C), 89.26 (2C) ppm.<sup>103</sup>

### 4.2. Preparación del compuesto **87**



$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.58 – 7.48 (m, 32H), 7.42 – 7.30 (m, 24H) ppm.<sup>101b</sup>

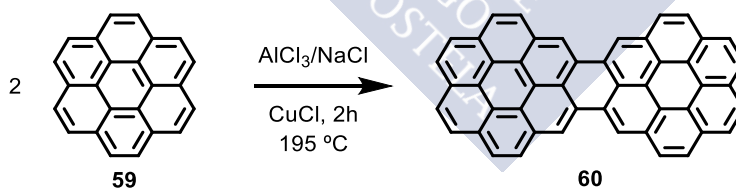
### 4.3. Preparación del compuesto 72



Sobre una suspensión del compuesto **87** (20 mg, 0.020 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro (4 mL) enfriada a 0 °C bajo atmósfera de argón se añadió DDQ (55.2 mg, 0.24 mmol). Tras 5 min de agitación a 0 °C se añadió TfOH (0.20 mL) y la mezcla se dejó con agitación durante 30 min a t.a. A continuación, se neutralizó con  $\text{NaHCO}_3$  (disolución acuosa saturada) y se filtró. El residuo sólido se purificó mediante dos lavados sucesivos con tolueno y metanol en un aparato Soxhlet (ver página 69 del capítulo II) obteniéndose **72** (13mg, 70%) como un sólido insoluble de color violáceo.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{78}\text{H}_{26}$ , calculado: 962.20, experimental: 962.20.<sup>!Error! Marcador no definido.b</sup>

### 4.4. Preparación del dicoronileno (60)



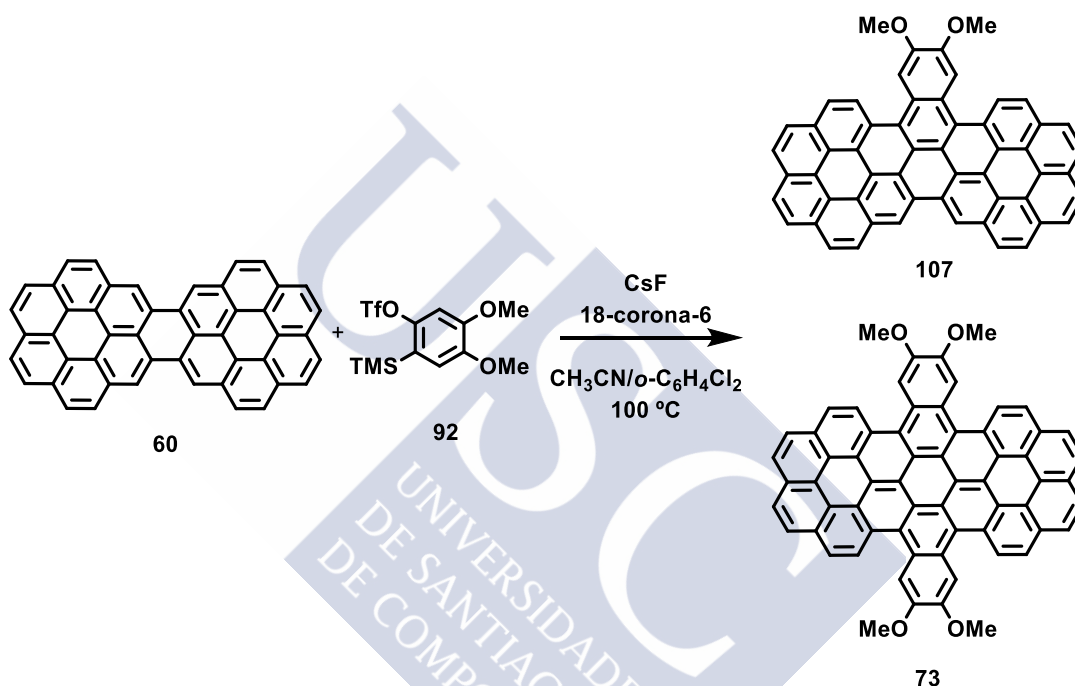
En un matraz de fondo redondo, provisto de agitación, se añadió coroneno (**59**, 0.060 g, 0.199 mmol) sobre una mezcla de sales fundidas de  $\text{AlCl}_3$  anhidro (4.20 g, 31.2 mmol) y  $\text{NaCl}$  anhidro (0.817 g, 14.0 mmol) en presencia de  $\text{CuCl}$  (0.043 g, 0.440 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 195 °C durante 2h. Transcurrido este tiempo, se adicionó  $\text{HCl}$  (10% en  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 mL) cuidadosamente sobre la disolución caliente. Se formó un precipitado rojizo, el cual se filtró y se lavó con  $\text{HCl}$  (10% en  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 mL). A

<sup>101b</sup> Müller, M.; Iyer, V. S.; Kübel, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *35*, 1607.

continuación, el sólido se lavó con agua caliente (20 mL), y con acetona (30 mL) hasta que las aguas de lavado dejaron de tener color amarillo. El precipitado resultante se secó bajo presión reducida, obteniéndose **60** como un sólido insoluble de color rojizo (54 mg, 40%).

**EM MALDI-TOF** para  $C_{48}H_{20}$ , calculado: 596.15, experimental: 596.03.<sup>107</sup>

#### 4.5. Preparación de los dicoronilenos funcionalizados **107** y **73**



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de **60** (20.0 mg, 0.034 mmol) y **92** (60.9 mg, 0.170 mmol) en una mezcla de  $CH_3CN/o-C_6H_3Cl_3$  (1:2, 24 mL). A continuación, se añadió éter 18-corona-6 (35 mg, 0.134 mmol) y CsF (61 mg, 0.402 mmol) y la disolución se calentó a 100 °C durante 24h. La mezcla de reacción se centrifugó y el sólido resultante se lavó sucesivamente con  $H_2O$  (2x5 mL), MeOH (2x5 mL),  $Et_2O$  (2x3 mL) y pentano (2x8 mL). El precipitado (15 mg) se aisló como un sólido marrón, identificándose como una mezcla de **60**, **107** y **73**.

**EM MALDI-TOF** para:

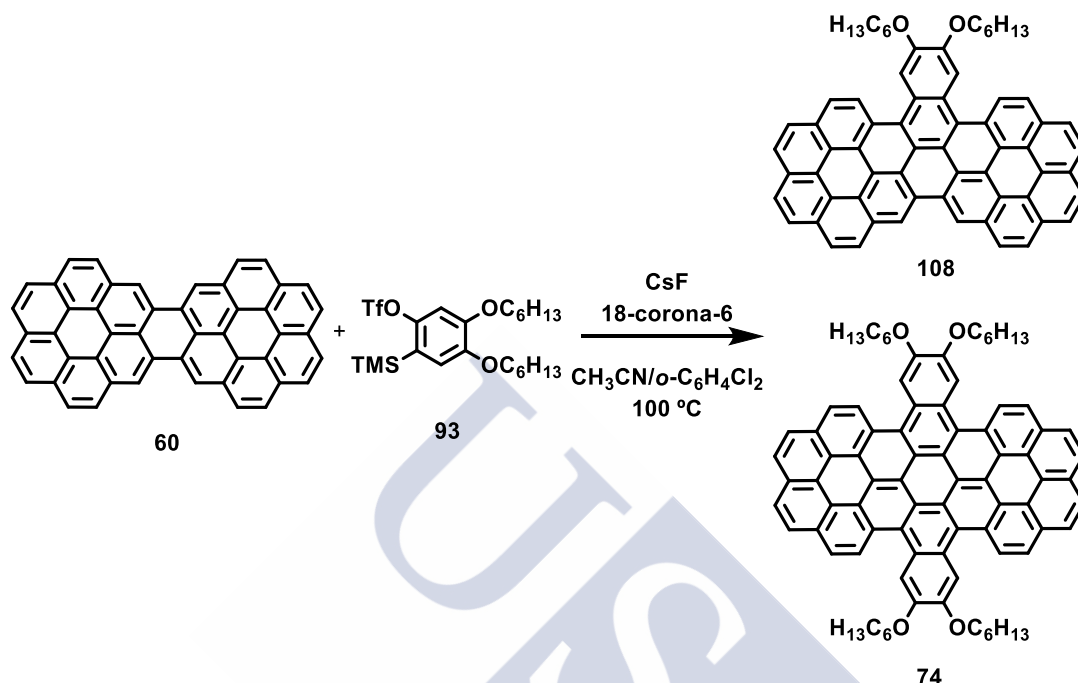
$C_{56}H_{26}O_2$ , calculado: 730.2, experimental: 730.2

<sup>107</sup> Cataldo, F.; Ursini, O.; Angelini, G.; Iglesias-Groth, S. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2011**, 19, 713.



C<sub>64</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 864.2, experimental: 864.3

#### 4.6. Preparación de los dicoronilenos funcionalizados **108** y **74**



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de **60** (20.0 mg, 0.034 mmol) y **93** (84.2 mg, 0.170 mmol) en una mezcla de CH<sub>3</sub>CN/*o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (1:2, 24 mL). A continuación, se añadió éter 18-corona-6 (27 mg, 0.101 mmol) y CsF (46 mg, 0.302 mmol) y la disolución se calentó a 100 °C durante 16h. El crudo se centrifugó en el medio de reacción, obteniéndose una fracción soluble, **S1**, y un precipitado que se lavó con H<sub>2</sub>O (2x5 mL), MeOH (2x5 mL) y Et<sub>2</sub>O (2x3 mL), obteniéndose el sólido **Pr1** (5 mg), mayoritariamente compuesto , según análisis por MALFI-TOF, por el monoadducto **108**. La fracción soluble, **S1**, se concentró bajo presión reducida, y el sólido resultante se lavó con H<sub>2</sub>O (2x5 mL), MeOH (2x5 mL) y pentano (2x8 mL), obteniéndose el precipitado **Pr2** (13 mg) de peso, formado por una mezcla de **108** y **74**.

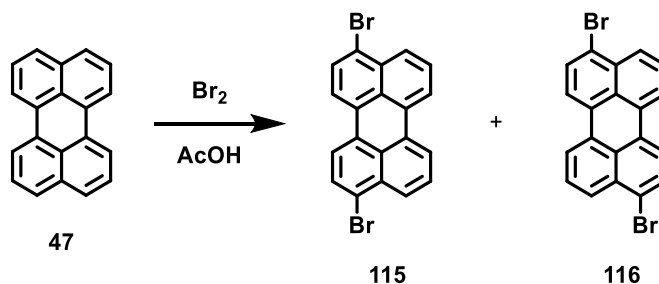
**EM MALDI-TOF** para:

C<sub>66</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, calculado: 870.34, experimental: 870.34

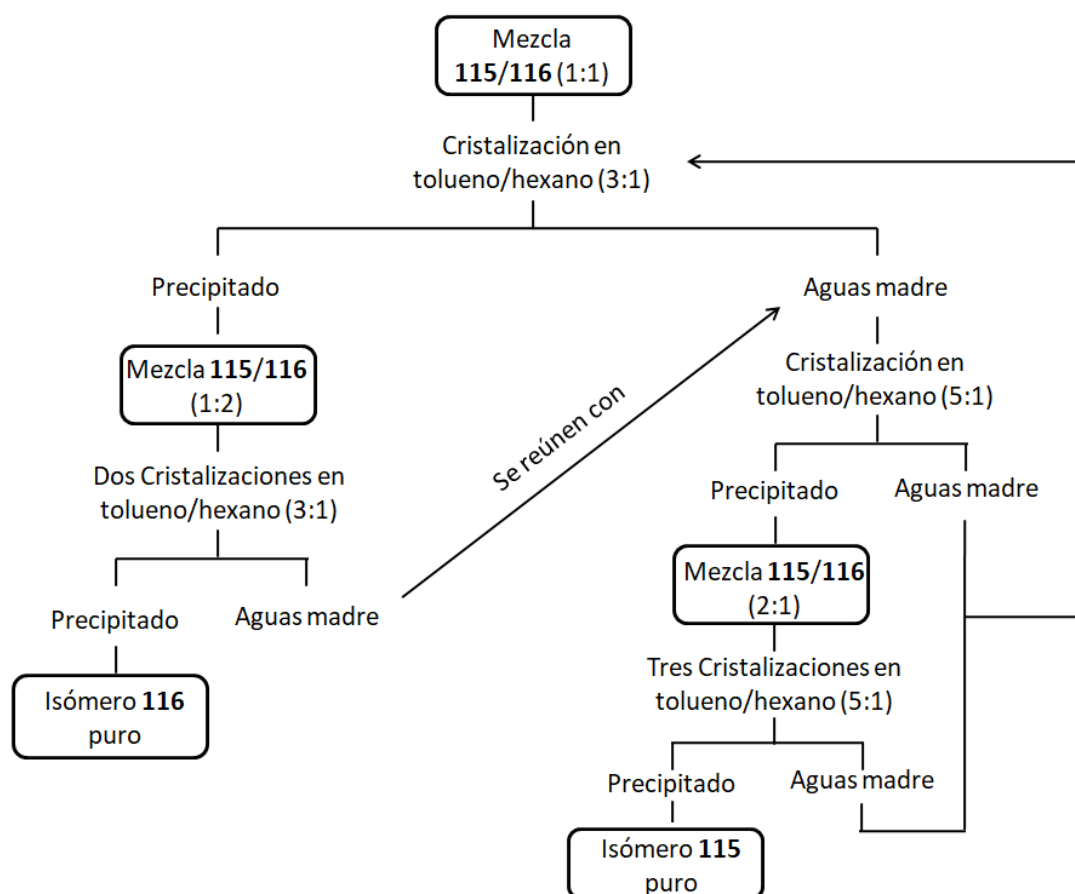
C<sub>84</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 1144.54, experimental: 1144.48



#### 4.7. Preparación del 3,10-dibromoperileno (**115**) y 3,9-dibromoperileno (**116**)



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación, se preparó una suspensión de perileno (**47**, 400 mg, 1.59 mmol) en AcOH (10 mL) y se enfrió a 0 °C. A continuación, se adicionó lentamente, mediante un embudo de presión compensada, una disolución de  $\text{Br}_2$  (0.50 mL, 9.52 mmol) en AcOH (4 mL). Terminada la adición, la mezcla se calentó a 35 °C durante 4h. El crudo de reacción se enfrió en un baño hielo-agua y se añadió una disolución acuosa saturada de  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$  (15 mL), se filtró y el precipitado se lavó con hexano (3x3 mL). El sólido, de color naranja, se identificó como una mezcla de los regioisómeros **115** y **116** (1:1, 636 mg, 98%). Para la separación de los isómeros se siguió el procedimiento descrito en el siguiente esquema:



#### Compuesto 115:

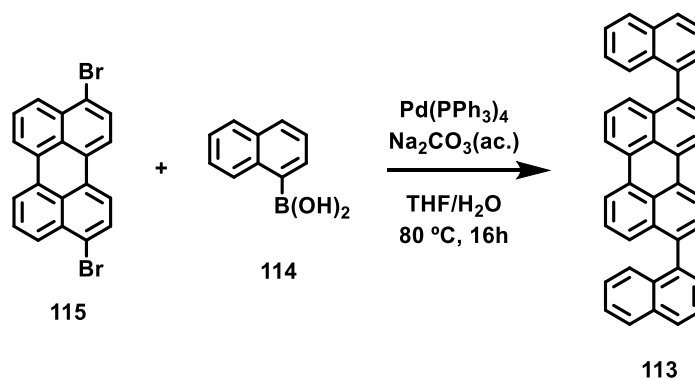
$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.23 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.13 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.60 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H) ppm.<sup>192</sup>

#### Compuesto 116:

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.27 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.14 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 8.00 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.62 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H) ppm.<sup>192</sup>

<sup>192</sup> Hayashi, K.; Inouye, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4334

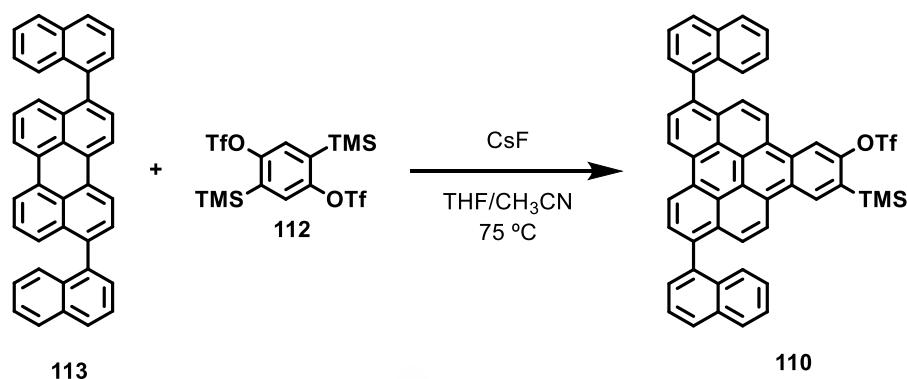
#### 4.8. Preparación del 3,10-di(naftalen-1-il)perileno (**113**)



Sobre una disolución desoxigenada de 3,10-dibromoperileno (**115**, 250 mg, 0.61 mmol), ácido borónico **114** (527 mg, 3.06 mmol) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.11 g, 15.3 mmol) en una mezcla THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (2:1, 42 mL) se añadió  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (71 mg, 0.060 mmol). La mezcla resultante se calentó a 80 °C durante 16h. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1) obteniéndose el producto **113** (286 mg, 93%) como un sólido naranja (p.f.: 245-247 °C).

$^1\text{H NMR}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.37 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 8.23 (t,  $J = 4.2$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 7.70 – 7.47 (m, 10H), 7.34 (dd,  $J = 17.1, 6.0$  Hz, 6H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.57 (2C), 138.37 (2C), 134.24 (2C), 133.75 (2C), 132.87 (2C), 131.59 (2C), 131.10 (2C), 128.87 (2CH), 128.84 (2C), 128.36 (2CH), 128.14 (2CH), 127.92 (2CH), 126.76 (4CH), 126.66 (2CH), 126.27 (2CH), 126.04 (2CH), 125.65 (2CH), 120.62 (2CH), 119.97 (2CH) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para  $\text{C}_{40}\text{H}_{25}$ , calculado: 505.6405, experimental: 505.6401.

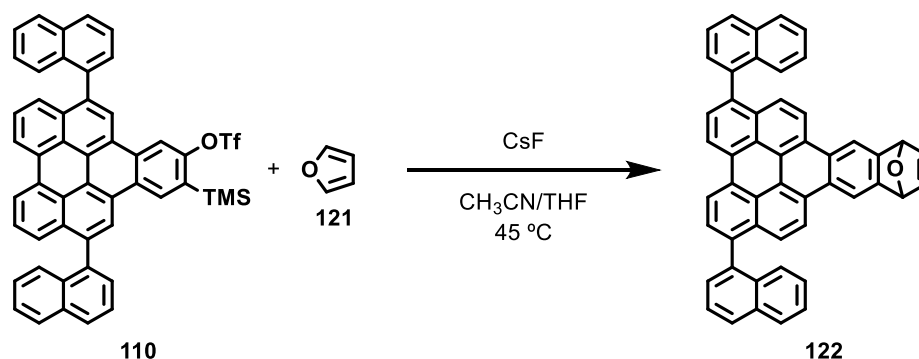
#### 4.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1,6-di(naftalen-1-il)-11-(trimetilsilil)nafto[1,2,3,4-*ghi*]perilen-10-ilo (**110**)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de **113** (120 mg, 0.24 mmol) y el triflato **112** (559 mg, 1.1 mmol) en una mezcla de THF/CH<sub>3</sub>CN anhidra (1:1, 20 mL). A continuación, se añadió CsF (164 mg, 1.1 mmol) y la mezcla se agitó a 75 °C durante 16h. El residuo resultante se centrifugó y el precipitado se lavó con H<sub>2</sub>O (2x4 mL), MeOH (2x4 mL) y Et<sub>2</sub>O (2x2 mL), obteniéndose el compuesto **110** (88 mg, 46%) como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (353 K, 300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 9.16 (s, 1H), 9.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.89 (s, 1H), 8.78 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.60 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.10 – 7.95 (m, *J* = 14.7, 8.6 Hz, 6H), 7.87 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 5.8 Hz, 4H), 7.55 – 7.44 (m, *J* = 9.9, 5.1 Hz, 4H), 7.36 – 7.24 (m, 2H), 0.51 (s, *J* = 10.9 Hz, 9H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (353 K, 75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 154.14 (C), 138.60 (C), 138.51 (C), 138.43 (2C), 134.09 (2C), 133.28 (2C), 133.06 (CH), 132.37 (C), 132.09 (C), 131.56 (C), 130.94 (C), 130.79 (C), 130.59 (C), 129.71 (CH), 129.51 (CH), 128.63 (3CH), 128.58 (3CH), 127.35 (CH), 127.28 (CH), 127.02 (C), 126.90 (C), 126.78 (CH), 126.74 (CH), 126.56 (2CH), 126.42 (C), 126.34 (C), 126.25 (2CH), 126.04 (C), 125.81 (2CH), 125.19 (C), 124.59 (C), 122.08 (CH), 122.03 (CH), 121.07 (CH), 121.01 (CH), 113.39 (CH), -0.30 (3CH<sub>3</sub>) ppm. EM (APCI (M+1)) alta resolución para C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi, calculado: 799.1945, experimental: 799.1945.

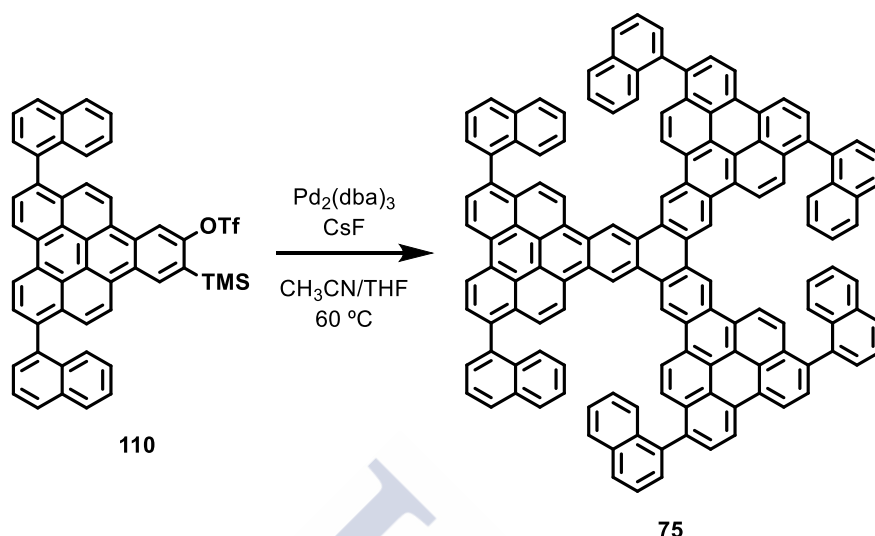
#### 4.10. Preparación del 1,6-di(naftalen-1-il)-10,13-dihidro-10,13-epoxiantra[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**122**)



En un tubo sellado seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se preparó una suspensión del triflato **110** (6.0 mg, 0.0070 mmol) y el furano (**121**, 0.05 mL, 6.0 mmol) en una mezcla de THF/CH<sub>3</sub>CN anhidra (1:1, 14 mL). A continuación, se añadió CsF (3.0 mg, 0.020 mmol) y la mezcla se agitó a 45 °C durante 16h. El disolvente y el exceso de furano (**121**) se evaporó bajo presión reducida y el residuo resultante se lavó con H<sub>2</sub>O (2x2 mL), MeOH (2x2 mL) y Et<sub>2</sub>O (1 mL) obteniéndose el producto **122** (4.5 mg, 95%) como un sólido naranja.

**<sup>1</sup>H RMN** (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.72 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.16 – 7.93 (m, *J* = 11.6, 7.2 Hz, 6H), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H), 7.62 – 7.48 (m, *J* = 6.6 Hz, 4H), 7.39 – 7.29 (m, 2H), 7.10 (s, 2H), 6.01 (s, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 146.04 (2C), 142.58 (2CH), 138.85 (2C), 138.80 (2C), 137.66 (2C), 137.62 (2C), 133.86 (2C), 133.14 (2C), 131.44 (2C), 130.57 (2C), 128.90 (2CH), 128.45 (4CH), 128.31 (2CH), 126.80 (2CH), 126.70 (4C), 126.43 (2CH), 126.35 (2CH), 126.15 (2CH), 125.72 (2CH), 122.41 (2CH), 120.44 (2CH), 114.96 (2CH), 82.61 (2CH) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>50</sub>H<sub>29</sub>O, calculado: 645.2213, experimental: 645.2211.

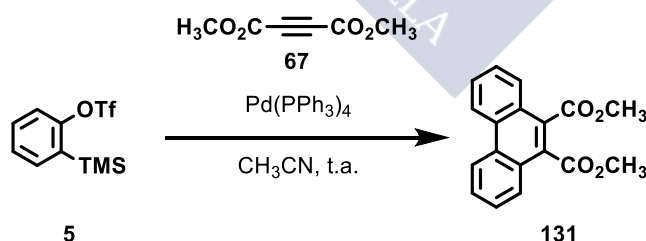
#### 4.11. Preparación del nanografeno 75



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se preparó una suspensión del triflato **110** (20 mg, 0.025 mmol) y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (2.5 mg, 0.0003 mmol) en una mezcla de THF/ $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidra (1:1, 38 mL). A continuación, se añadió CsF (15 mg, 0.10 mmol) y la mezcla se agitó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16h. El residuo resultante se filtró y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (2x2 mL), MeOH (2x2 mL),  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x2 mL) y  $\text{CHCl}_3$  obteniéndose el compuesto **75** como un sólido grisáceo.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{138}\text{H}_{72}$ , calculado: 1729.6, experimental: 1729.4.

#### 4.12. Preparación del fenantreno-9,10-dicarboxilato de dimetilo (131)

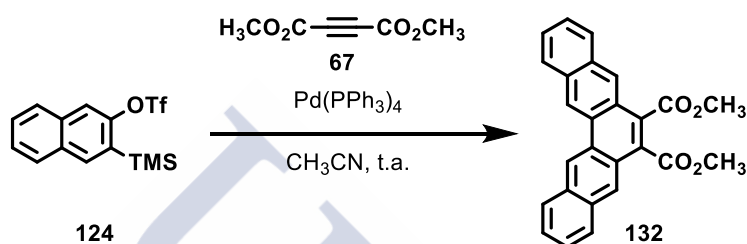


Sobre una disolución desoxigenada del triflato **5** (408 mg, 1.37 mmol), acetilendicarboxilato de dimetilo (**67**, 196  $\mu\text{L}$ , 1.92 mmol) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (158 mg, 0.137 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro (27 mL) se añadió CsF (521 mg, 3.43 mmol), y la mezcla resultante se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, se añadió  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo

presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; Hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1), obteniéndose el dicarboxilato **131**, (338 mg, 84%) como un sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.64 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 2H), 8.15 (dd,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, 2H), 7.76–7.56 (m, 4H), 4.04 (s, 6H) ppm.<sup>193</sup>

#### 4.13. Preparación del pentafeno-6,7-dicarboxilato de dimetilo (**132**)

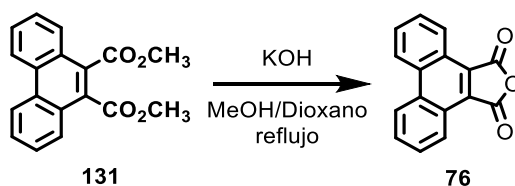


Sobre una disolución desoxigenada del triflato **124** (661 mg, 1.9 mmol), acetilenodicarboxilato de dimetilo (**67** 271  $\mu\text{L}$ , 2.66 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (219 mg, 0.19 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro (38 mL) se añadió CsF (722 mg, 4.75 mmol), y la mezcla resultante se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, se añadió  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; Hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1), obteniéndose el dicarboxilato **132**, (449 mg, 60%) como un sólido amarillo.

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.18 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.10 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.68–7.48 (m, 4H), 4.11 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.4 (2C), 132.9 (2C), 132.4 (2C), 130.8 (2C), 128.9 (2C), 128.6 (2CH), 128.3 (2CH), 127.3 (2CH), 126.9 (2CH), 126.6 (2CH), 125.4 (2C), 122.3 (2CH), 52.8 (2CH<sub>3</sub>) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 394 (100). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , calculado: 394.1205, experimental: 394.1211.

<sup>193</sup> Schonberg, A.; Warren, F. L. J. *Chem. Soc.* **1939**, 1838.

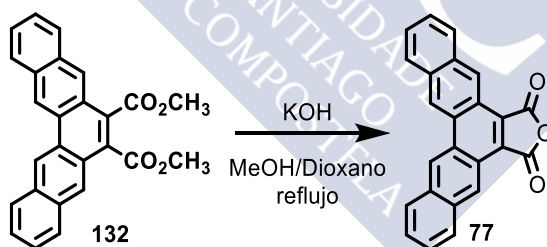
#### 4.14. Preparación de la fenantro[9,10-*c*]furan-1,3-diona (**76**)



En un balón provisto de agitación, se preparó una suspensión del diéster **131** (338 mg, 1.15 mmol) en EtOH/dioxano (1:1, 230 mL). A continuación, se añadió una suspensión de KOH (3.79 g, 68 mmol) en EtOH (38 mL), y la mezcla se calentó a reflujo durante 2h. Se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 20 mL) y Et<sub>2</sub>O (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 49:1), obteniéndose el anhídrido **76**, (291 mg, 98%) como un sólido amarillo pálido.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.03 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 2H), 8.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.00–7.79 (m, 4H) ppm.<sup>193</sup>

#### 4.15. Preparación de la pentafeno[6,7-*c*]furan-6,8-diona (**77**)



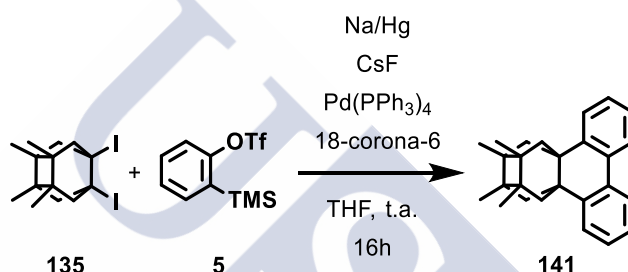
En un balón provisto de agitación, se preparó una suspensión del diéster **132** (449 mg, 1.14 mmol) en EtOH/dioxano (1:1, 228 mL). A continuación, se añadió una suspensión de KOH (3.77 g, 67 mmol) en EtOH (37 mL), y la mezcla se calentó a reflujo durante 2h. Se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 20 mL) y Et<sub>2</sub>O (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5x30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo de reacción se lavó secuencialmente con H<sub>2</sub>O (2x4 mL), Et<sub>2</sub>O (3x4 mL) y pentano (2x4 mL) obteniéndose el anhídrido **77** (297 mg, 75%) como un sólido naranja.

<sup>193</sup> Schonberg, A.; Warren. F. L. *J. Chem. Soc.* **1939**, 1838.

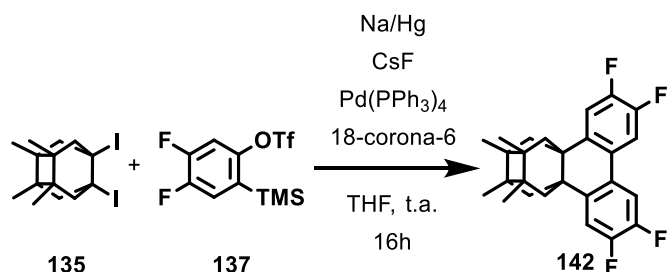


**<sup>1</sup>H RMN** (363 K, 400 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ: 9.68 (s, 2H), 9.36 (s, 2H), 8.43 – 8.25 (m, 4H), 7.89 – 7.69 (m, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (363 K, 101 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ: 162.96 (2C), 133.13 (2C), 131.55 (2C), 129.91 (2C), 129.57 (2C), 128.22 (2CH), 128.04 (2CH), 127.94 (2CH), 126.98 (2CH), 125.67 (2CH), 123.31 (2CH), 121.36 (2C) ppm. **EM (EI)**, *m/z* (%): 348 (100), 276 (87). **EM (EI) alta resolución** para C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, calculado: 348.0786, experimental: 348.0786.

#### 4.16. Preparación del 9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro-8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[*b*]trifenileno (**141**)



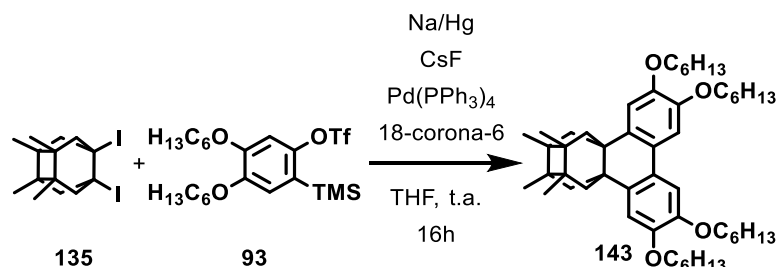
#### 4.17. Preparación del 2,3,6,7-tetrafluoro-9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro-8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[b]trifenileno (**142**)



El compuesto **135** (20 mg, 0.045 mmol), Na/Hg (5% Na, 168 mg, 0.361 mmol), CsF (84 mg, 0.552 mmol), éter 18-corona-6 (73 mg, 0.276 mmol), y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.013 mmol) se introdujeron en un Schlenk seco y bajo atmósfera de argón. Se añadió una disolución de **137** (92 mg, 0.276 mmol) en THF (4.5 mL). La mezcla se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, el crudo de reacción se filtró sobre celita, y se purificó por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>; hexano), obteniéndose **142** (10 mg, 53%) como un sólido blanco (p.f.: 269-270 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 (dd, *J* = 12.3, 8.1 Hz, 2H), 7.09 (dd, *J* = 12.4, 8.3 Hz, 2H), 2.22 (d, *J* = 11.8 Hz, 4H), 1.12 (d, *J* = 12.0 Hz, 4H), 1.04 (s, 12H). <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 15.65 (4C), 44.73 (2C), 45.94 (4C), 50.28 (4CH<sub>2</sub>), 111.13 (d, *J* = 18.3 Hz, 2CH), 116.26 (d, *J* = 17.5 Hz, 2CH), 126.91 (2C), 136.92 (2C), 147.93 (dd, *J* = 92.3, 13.0 Hz, 2CF), 151.20 (dd, *J* = 94.7, 12.2 Hz, 2CF). <sup>19</sup>F RMN (298 K, 282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -141.50 – -141.99 (m), -139.33 – -139.83 (m). EM (EI), *m/z* (%): 412 (M<sup>+</sup>, 100). EM (APCI (M+1)) alta resolución para C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>F<sub>2</sub> calculado: 413.1887, experimental: 413.1882.

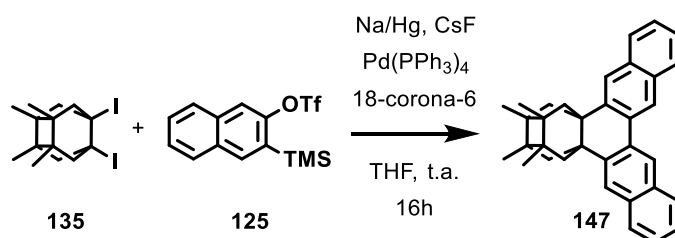
#### 4.18. Preparación del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-9a,10,11,11a-tetrametil-9,9a,10,11,11a,12-hexahidro-8b,10:11,12a-dimetanociclobuta[b]trifenileno (**143**)



El compuesto **135** (20 mg, 0.045 mmol), Na/Hg (5% Na, 168 mg, 0.361 mmol), CsF (84 mg, 0.552 mmol), éter 18-corona-6 (73 mg, 0.276 mmol), y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.013 mmol) se introdujeron en un Schlenk seco y bajo atmósfera de argón. Se añadió una disolución de **93** (138 mg, 0.276 mmol) en THF (4.5 mL). La mezcla se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, el crudo de reacción se filtró sobre celita, y se purificó mediante dos columnas cromatográficas sucesivas (SiO<sub>2</sub> 5:9.5 Et<sub>2</sub>O/hexano; SiO<sub>2</sub> 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano), obteniéndose **143** (14 mg, 42%) como un sólido blanco (p.f.: 72-74 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.79 (s, 4H), 4.13 – 3.90 (m, 8H), 2.18 (d, *J* = 11.8 Hz, 4H), 1.92 – 1.73 (m, 8H), 1.58 – 1.23 (m, 24H), 1.15 (d, *J* = 12.1 Hz, 4H), 1.04 (s, 12H), 0.98 – 0.84 (m, 12H). <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.21 (4C), 15.81 (4C), 22.81(4CH<sub>2</sub>), 25.94 (4CH<sub>2</sub>), 29.60 (4CH<sub>2</sub>), 31.82 (4CH<sub>2</sub>), 44.90 (2C), 45.71 (4C), 49.99 (4CH<sub>2</sub>), 69.74 (2OCH<sub>2</sub>), 70.19 (2OCH<sub>2</sub>), 109.01 (2CH), 113.63 (2CH), 124.68 (2C), 132.62 (2C), 147.73 (2C), 148.86 (2C). **EM MALDI-TOF** para C<sub>50</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 740.574, experimental 740.575.

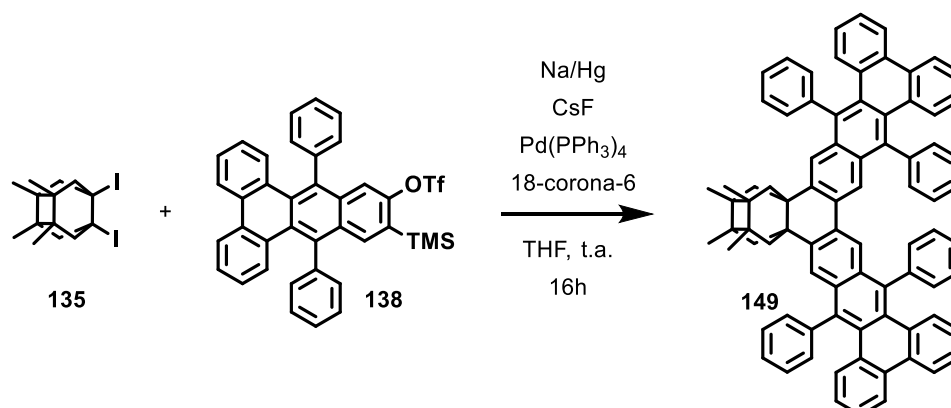
#### 4.19. Preparación del 1,2,2a,16a-tetrametil-1,2,2a,3,16,16a-hexahidro-1,15b:2,3a-dimetanociclobuta[4,5]benzo[1,2-*h*]pentafeno (**147**)



El compuesto **135** (20 mg, 0.045 mmol), Na/Hg (5% Na, 168 mg, 0.361 mmol), CsF (84 mg, 0.552 mmol), éter 18-corona-6 (73 mg, 0.276 mmol), y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.013 mmol) se introdujeron en un Schlenk seco y bajo atmósfera de argón. Se añadió una disolución de **125** (96 mg, 0.276 mmol) en THF (4 mL). La mezcla se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, el crudo de reacción se filtró sobre celita, y se purificó por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, hexano), obteniéndose **147** (11 mg, 57%) como un sólido blanco (p.f.: 276-278 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.66 (s, 2H), 7.89 (m, 4H), 7.77 (m, 2H), 7.39 (m, 4H), 2.34 (d, *J* = 11.8 Hz, 4H), 1.48 (d, *J* = 11.8 Hz, 4H), 1.12 (s, 12H). <sup>13</sup>C RMN (298 K, 101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.9 (2C), 133.4 (2C), 132.2 (2C), 129.9 (2C), 127.9 (2CH), 127.1 (2CH), 126.1 (2CH), 125.8 (2CH), 125.5 (2CH), 121.5 (2CH), 15.7 (4C), 45.1 (2C), 45.8 (4C), 51.5 (4CH<sub>2</sub>). EM (EI), *m/z* (%): 440 (M<sup>+</sup>, 26). EM (EI) alta resolución para C<sub>34</sub>H<sub>32</sub> calculado: 440,2504, experimental 440,2518.

## 4.20. Preparación del compuesto 149



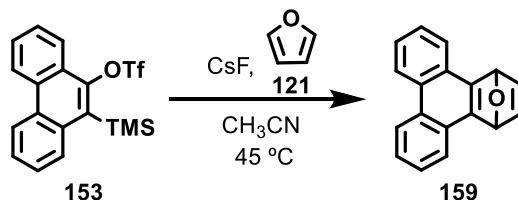
El compuesto **135** (20 mg, 0.045 mmol), Na/Hg (5% Na, 168 mg, 0.361 mmol), CsF (84 mg, 0.552 mmol), éter 18-corona-6 (73 mg, 0.276 mmol), y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.013 mmol) se introdujeron en un Schlenk seco y bajo atmósfera de argón. Se añadió una disolución de **138** (179 mg, 0.276 mmol) en THF (4.5 mL). La mezcla se agitó a t.a. durante 16h. A continuación, el crudo de reacción se filtró sobre celita, y se purificó por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, 2.5:7.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano) seguida de una cristalización en Et<sub>2</sub>O, obteniéndose **149** como un sólido amarillo (7 mg, 15%).

<sup>1</sup>H RMN (353 K, 400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 8.25 (s, 2H), 8.18 (dd, *J* = 8.1, 3.5 Hz, 4H), 7.86 (s, 2H), 7.53 – 7.22 (m, 28H), 6.96 – 6.86 (m, 4H), 2.24 (d, *J* = 11.7 Hz, 4H), 1.10 (d, *J* = 12.0 Hz, 4H), 0.93 (s, 12H). <sup>13</sup>C RMN (353 K, 101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 141.92 (2C), 141.15 (2C), 15.72 (4C), 139.04 (2C), 135.69 (2C), 134.64 (2C), 132.80 (4CH), 132.56 (4CH), 132.29 (4C), 132.16 (2C), 131.94 (2C), 131.84 (2C), 131.14 (2C), 130.82 (2CH), 130.76 (2CH), 130.48 (2C), 129.24 (4C), 129.03 (4CH), 128.94 (4CH), 128.26 (2CH), 127.80 (2CH), 126.93 (2CH), 126.75 (2CH), 125.96 (4CH), 125.41 (2CH), 123.34 (4CH), 121.17 (2CH), 51.35 (4CH<sub>2</sub>), 46.10 (4C), 45.63 (2C). EM MALDI-TOF para C<sub>82</sub>H<sub>60</sub>, calculado: 1044.469, experimental: 1044.394.



## 5. Síntesis de los compuestos del Capítulo III

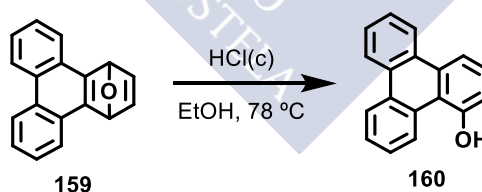
### 5.1. Preparación del 1,4-dihidro-1,4-epoxitrifenileno (159)



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el triflato **153** (300 mg, 0.75 mmol) y el furano (**121**, 0.55 mL, 7.5 mmol) en CH<sub>3</sub>CN seco (7.5 mL). A continuación, se añadió CsF anhidro y se calentó a 45 °C durante 12h. Se añadió H<sub>2</sub>O (10 mL) y Et<sub>2</sub>O (10 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (2x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1) obteniéndose **159** (150 mg, 82%) como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.80 – 8.70 (m, 2H), 8.03 – 7.91 (m, 2H), 7.73 – 7.59 (m, 4H), 7.30 (s, 2H), 6.43 (s, 2H) ppm.<sup>194</sup>

### 5.2. Preparación del trifenilen-1-ol (160)

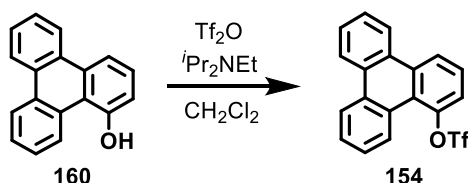


Sobre una disolución del aducto **159** (150 mg, 0.61 mmol) en EtOH (12 mL) se añadió una disolución concentrada de HCl (36%, 3 mL). La mezcla se agitó a 78 °C bajo atmósfera de argón durante 2h. A continuación, se añadió H<sub>2</sub>O (5 mL) y Et<sub>2</sub>O (10 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/Et<sub>2</sub>O 7:3), obteniéndose **160** (150 mg, 100%) como un sólido blanco.

<sup>194</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.69 – 9.55 (m, 1H), 8.74 – 8.57 (m, 3H), 8.31 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 1H), 7.71 – 7.57 (m, 4H), 7.49 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 5.62 (s, 1H) ppm.<sup>194</sup>

### 5.3. Preparación del trifluorometanosulfonato de trifenilen-1-ilo (**154**)



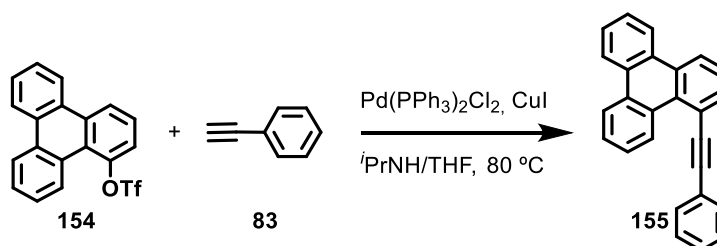
Sobre una disolución del trifenilen-1-ol (**160**, 140 mg, 0.57 mmol) e *i*Pr<sub>2</sub>NEt (96 µL, 0.57 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (4 mL) y bajo atmósfera de argón, se añadió gota a gota Tf<sub>2</sub>O (191 µL, 1.14 mmol) a 0 °C durante 30 min. Transcurrida la adición, la mezcla se agitó a t.a. durante 2h y se añadió NaHCO<sub>3</sub> (10 mL). La fase organica se separó y la fase acuosa se extrajo con (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8.5:2:0.5) obteniéndose el compuesto **154** (171 mg, 79%) como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.02 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 8.72 – 8.46 (m, 4H), 7.81 – 7.50 (m, 6H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 147.39 (C), 133.49 (C), 131.07 (C), 130.39 (C), 128.65 (C), 128.48 (CH), 128.46 (CH), 128.28 (CH), 127.85 (CH), 127.29 (CH), 126.88 (CH), 126.56 (C), 123.82 (CH), 123.68 (C), 123.58 (CH), 123.54 (CH), 123.49 (CH), 121.57 (CH) 118.74 (q, *J* = 321.0 Hz, CF<sub>3</sub>) ppm. EM (EI), *m/z* (%): 376 (100), 244 (30), 215 (25). EM (EI) alta resolución para C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S, calculado: 376.0370, experimental: 376.0381.

<sup>194</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996.



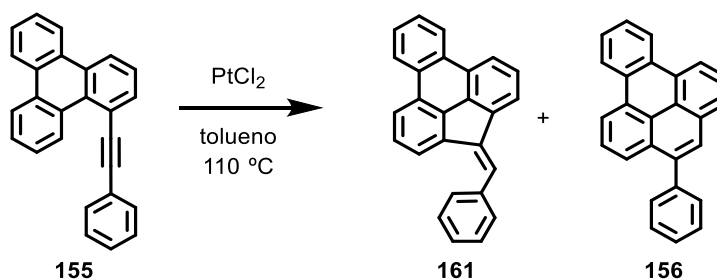
#### 5.4. Preparación del 1-(feniletinil)trifenileno (**155**)



Sobre una mezcla desoxigenada del triflato **154** (92 mg, 0.245 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (8.6 mg, 0.0123 mmol) y CuI (2.3 mg, 0.0123 mmol) en *i*PrNH/THF (1:1, 3 mL) se añadió etinilbenceno (**83**, 136  $\mu$ L, 0.96 mmol) y se agitó a 80 °C durante 16h. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano) obteniéndose 1-(feniletinil)trifenileno (**155**, 79 mg, 95%) como un sólido blanco (p.f.: 134-134 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 10.27 (dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, 1H), 8.72 – 8.53 (m, 4H), 7.99 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.80 – 7.53 (m, 7H), 7.53 – 7.36 (m, 3H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 135.26 (CH), 131.46 (2CH), 131.06 (C), 130.69 (C), 130.38 (C), 130.15 (C), 129.89 (C), 129.72 (C), 128.62 (2CH), 128.47 (CH), 127.73 (CH), 127.62 (CH), 127.51 (CH), 127.37 (CH), 126.16 (2CH), 123.88 (C), 123.81 (CH), 123.60 (CH), 123.23 (CH), 122.98 (CH), 119.80 (C), 94.58 (C), 92.67 (C) ppm. EM (EI), *m/z* (%): 328 (100). EM (EI) alta resolución para C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>, calculado: 328.4139, experimental: 328.4138.

#### 5.5. Preparación del 4-bencilideno-4*H*-ciclopenta[def]trifenileno (**161**) y 4-fenilbenzo[*e*]pireno (**156**)



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **155** (79 mg, 0.24 mmol) y PtCl<sub>2</sub> (19 mg, 0.072 mmol) en tolueno (2.5 mL) y se calentó a 110 °C durante 16h. El disolvente se evaporó por presión reducida y el

crudo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:0.5) obteniéndose los compuestos **161** (18 mg, 23%) y **156** (37 mg, 46%) como sólidos amarillos (p.f.: 158-161 °C para **161**; p.f.: 168-172 °C para **156**).

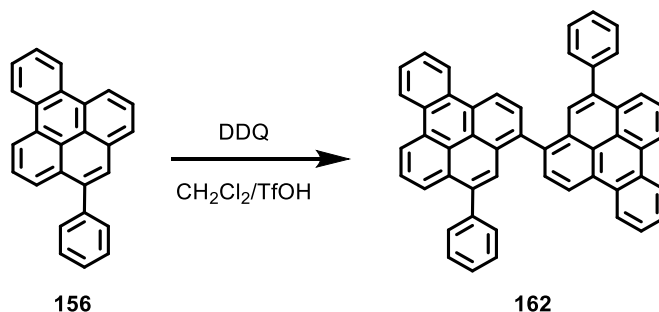
**Compuesto 161:**

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.69 – 8.53 (m, 2H), 8.29 (t,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.97 – 7.86 (m, 2H), 7.86 – 7.61 (m, 6H), 7.59 – 7.38 (m, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 138.60 (C), 137.70 (C), 136.82 (C), 136.52 (C), 135.39 (C), 134.56 (C), 130.77 (C), 130.61 (C), 130.33 (CH), 129.58 (2CH), 128.70 (2CH), 128.51 (CH), 127.75 (CH), 127.55 (CH), 127.11 (2CH), 126.59 (C), 126.39 (C), 124.31 (2CH), 122.55 (CH), 121.50 (CH), 120.83 (CH), 118.39 (CH) ppm. EM (EI),  $m/z$  (%): 328 (100). EM (EI) alta resolución para  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ , calculado: 328.4139, experimental: 328.4138. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ : 238, 270, 295, 338 y 372 nm.

**Compuesto 156:**

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.98 – 8.79 (m, 4H), 8.20 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 8.11 – 7.89 (m, 3H), 7.76 (dd,  $J$  = 6.2, 3.3 Hz, 2H), 7.68 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 7.63 – 7.47 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 141.09 (2C), 139.47 (2C), 131.36 (C), 131.10 (C), 130.49 (C), 130.30 (2CH), 129.57 (C), 129.25 (C), 128.57 (2CH), 128.05 (CH), 127.69 (3CH), 126.50 (2CH), 126.08 (CH), 125.11 (CH), 124.85 (C), 123.97 (CH), 123.84 (CH), 120.59 (CH), 120.40 (CH) ppm. EM (EI),  $m/z$  (%): 328 (100). EM (EI) alta resolución para  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ , calculado: 328.4139, experimental: 328.4138. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ : 241, 259, 272, 283, 295, 325, 340 nm.

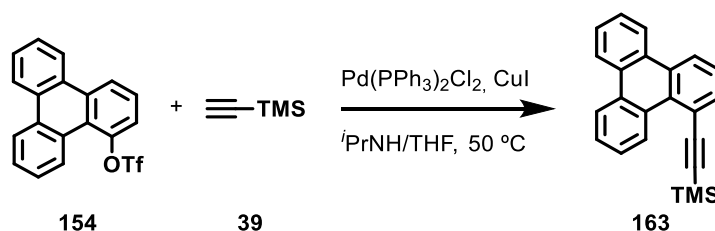
## 5.6. Preparación del 5,5'-difenil-3,3'-bibenzo[e]pireno (**162**)



Sobre una disolución del compuesto **156** (20 mg, 0.61 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro (1.9 mL) enfriada a 0 °C y bajo atmósfera de argón, se añadió DDQ (42 mg, 0.183 mmol). Tras 5 min de agitación, se añadió TfOH (0.100 mL) y la mezcla se agitó a 0 °C durante 30 min. A continuación, se neutralizó con una disolución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (5 mL) y se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y el disolvente se evaporó bajo presión reducida. El crudo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1), obteniéndose el compuesto **162** (4 mg, 40%) como un sólido naranja (p.f.: 248-250 °C).

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.04 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.98 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.95 – 8.88 (m, 4H), 8.19 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.15 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.98 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.82 – 7.75 (m, 4H), 7.73 (s, 2H), 7.40 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 7.32 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 7.29 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.99 (2C), 139.71 (2C), 137.46 (2C), 130.98 (2C), 130.50 (2C), 130.26 (4C), 130.15 (4CH), 129.85 (2C), 129.50 (2CH), 129.03 (2C), 128.35 (4CH), 127.83 (4CH), 127.43 (2CH), 126.25 (2CH), 126.17 (2CH), 125.25 (2CH), 125.01 (2C), 124.31 (2C), 124.00 (2CH), 123.87 (2CH), 120.85 (2CH), 120.07 (2CH). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{52}\text{H}_{30}$ , calculado: 654.8119, experimental: 654.8117.

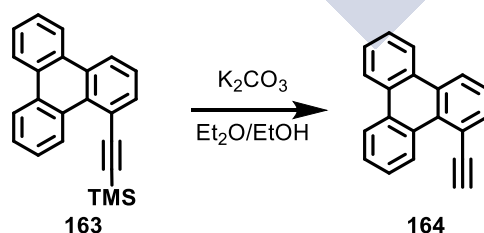
### 5.7. Preparación del trimetil(trifenilen-1-iletinil)silano (**163**)



Sobre una mezcla desoxigenada del triflato **154** (120 mg, 0.32 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (11.2 mg, 0.016 mmol) y CuI (1.2 mg, 0.006 mmol) en *i*PrNH/THF (1:1, 3.5 mL) se añadió etiniltrimetilsilano (**39**, 136  $\mu$ L, 0.96 mmol) y se agitó a 50 °C durante 16h. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano) obteniéndose trimetil(trifenilen-1-iletinil)silano (**163**, 103 mg, 95%) como un sólido blanco (p.f.: 125-126 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 10.28 (dd, *J* = 8.5, 1.3 Hz, 1H), 8.74 – 8.53 (m, 4H), 7.91 (dd, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.64 (m, 5H), 0.37 (s, 9H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 135.98 (CH), 130.92 (C), 130.60 (C), 130.54 (C), 130.11 (C), 129.77 (C), 129.65 (C), 127.78 (CH), 127.69 (CH), 127.60 (CH), 127.33 (CH), 126.03 (CH), 125.80 (CH), 124.09 (CH), 123.56 (CH), 123.20 (CH), 122.87 (CH), 119.65 (C), 108.26 (C), 100.35 (C), -0.01 (3CH<sub>3</sub>) ppm. EM (EI), *m/z* (%): 324 (64), 309 (100), 293 (16), 279 (12). EM (EI) alta resolución para C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>Si, calculado: 324.1334, experimental: 324.1345.

### 5.8. Preparación del 1-etiniltrifenileno (**164**)

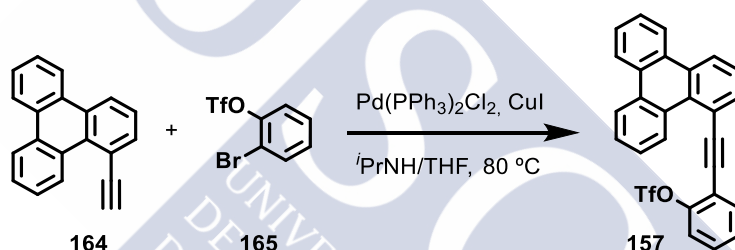


Sobre una disolución de trimetil(trifenilen-1-iletinil)silano (**163**, 90 mg, 0.28 mmol) en Et<sub>2</sub>O/EtOH (1:1, 3 mL) se añadió K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (115 mg, 0.84 mmol). La mezcla se agitó a t.a. durante 4h. A continuación, se añadió una disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (5 mL) y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo se purificó por

cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano) obteniéndose **164** (53 mg, 76%) como un sólido blanco.

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.21 (dd,  $J = 7.2, 2.5$  Hz, 1H), 8.67 – 8.47 (m, 4H), 7.95 (dd,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 1H), 7.76 – 7.47 (m, 5H), 3.67 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136.52 (CH), 130.95 (C), 130.70 (C), 130.59 (C), 130.10 (C), 129.56 (2C), 127.84 (CH), 127.65 (CH), 127.37 (2CH), 126.13 (CH), 126.07 (CH), 124.31 (CH), 123.54 (CH), 123.21 (CH), 122.98 (CH), 118.59 (C), 86.51 (C), 83.19 (CH) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 252 (100), 239 (8). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ , calculado: 252.0939, experimental: 252.0933.

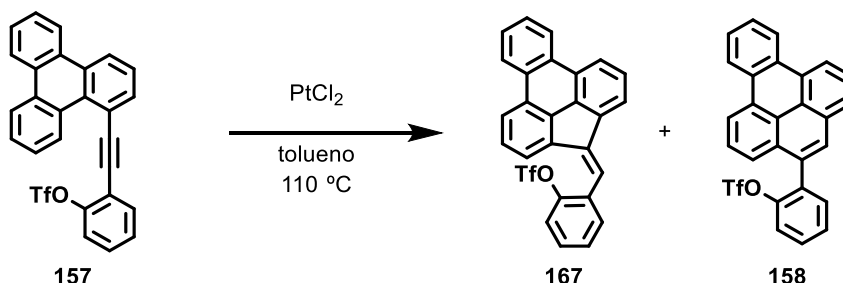
### 5.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trifenilen-1-iletinil)fenilo (**157**)



Sobre una mezcla desoxigenada del trifluorometanosulfonato de 2-bromofenilo (**165**, 51 mg, 0.167 mmol),  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (5.9 mg, 0.008 mmol) y  $\text{CuI}$  (1.6 mg, 0.008 mmol) en  $i\text{PrNH/THF}$  (1:1, 2 mL) se añadió 1-etiniltrifenileno (**164**, 50 mg, 0.20 mmol) y se agitó a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16h. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1) obteniéndose el triflato **157** (42 mg, 48%) como un sólido amarillo (p.f.:  $127\text{--}129\text{ }^\circ\text{C}$ ).

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.05 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.75 – 8.52 (m, 4H), 8.06 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.79 – 7.56 (m, 6H), 7.51 – 7.33 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 149.67 (C), 135.74 (CH), 133.76 (CH), 131.11 (C), 130.81 (C), 130.64 (C), 130.22 (C), 129.91 (CH), 129.66 (C), 128.43 (CH), 127.97 (CH), 127.80 (CH), 127.54 (2CH), 126.42 (CH), 126.28 (CH), 124.66 (CH), 123.66 (CH), 123.33 (CH), 123.11 (CH), 121.88 (CH), 118.95 (C), 118.77 (C), 99.22 (C), 87.50 (C), 118.91 (q,  $J = 321.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 476 (83), 343 (100), 315 (70). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{F}_3$ , calculado: 476.0694, experimental: 476.0704.

### 5.10. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-((4H-ciclopenta[def]trifenilen-4-ilideno)metil)fenilo (167) y trifluorometanosulfonato de 2-(benzo[e]piren-4-il)fenilo (158)



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el triflato **157** (38 mg, 0.080 mmol) y  $\text{PtCl}_2$  (127 mg, 0.48 mmol) en tolueno (4 mL) y se calentó a 110 °C durante 16h. El disolvente se evaporó por presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1) obteniéndose los compuestos **167** (19 mg, 49%) y **168** (16 mg, 41%) como sólidos amarillos (p.f.: 106-109 °C para **158**).

#### Compuesto 167:

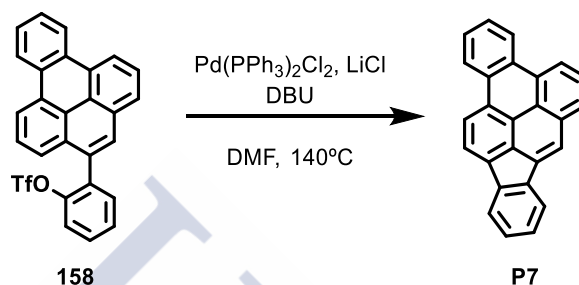
$^1\text{H RMN}$  (298 K, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.65 – 8.55 (m, 2H), 8.33 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.28 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.97 (dd,  $J = 7.1, 2.1$  Hz, 1H), 7.93 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.75 – 7.68 (m, 3H), 7.58 – 7.41 (m, 5H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.71 (C), 141.07 (C), 137.83 (C), 136.82 (C), 134.89 (C), 134.86 (C), 132.35 (CH), 130.65 (2C), 130.54 (C), 130.44 (CH), 128.46 (CH), 128.09 (CH), 127.70 (CH), 127.28 (CH), 127.24 (CH), 126.75 (C), 126.52 (C), 124.37 (CH), 124.31 (CH), 122.55 (CH), 122.26 (2CH), 121.71 (2CH), 118.94 (CH) 118.75 (q,  $J = 320.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 476 (96), 343 (100), 315 (76). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{F}_3\text{S}$ , calculado: 476.0694, experimental: 476.0712.

#### Compuesto 158:

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.00 – 8.92 (m, 2H), 8.91 – 8.83 (m, 2H), 8.22 (dd,  $J = 7.7, 1.0$  Hz, 1H), 8.12 – 8.03 (m, 2H), 7.98 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.84 (dd,  $J = 7.9, 1.0$  Hz, 1H), 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.71 – 7.67 (m, 1H), 7.63 – 7.53 (m, 3H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.92 (C), 134.41 (C), 133.49 (CH), 132.47 (C), 130.77 (C), 130.55 (C), 130.42 (C), 130.23 (C), 129.94 (CH), 129.90 (CH), 129.62 (C), 129.34 (C), 128.58

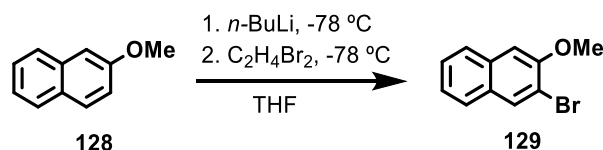
(CH), 127.82 (2CH), 126.87 (CH), 126.63 (CH), 126.30 (CH), 124.65 (C), 124.47 (CH), 124.39 (C), 124.01 (CH), 123.86 (CH), 122.10 (CH), 121.18 (CH), 120.92 (CH), 118.28 (q,  $J = 320.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 476 (100), 343 (93), 315 (39). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{F}_3\text{S}$ , calculado: 476.0694, experimental: 476.0701.

### 5.11. Preparación del benzo[*l*]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (P7)





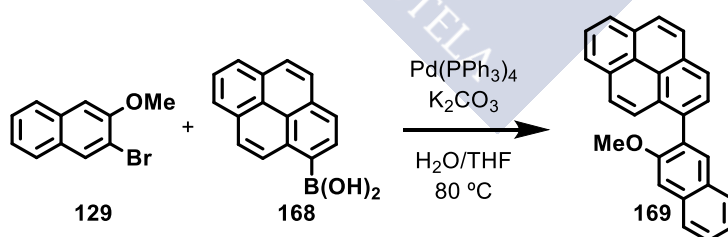
## 5.12. Preparación del 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**129**)



Sobre una disolución de 2-metoxinaftaleno (**128**, 2.0 g, 12.65 mmol) en THF (15 mL) se añadió lentamente *n*-BuLi (5.80 mL, 13.9 mmol, 2.4 M) a -78 °C. Se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 1h. Se enfrió la mezcla a -78 °C y se añadió 1,2-dibromoetano (1.20 mL, 13.9 mmol). La mezcla resultante se agitó a t.a. durante 20h y se vertió sobre una disolución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (15 mL). Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) obteniéndose el producto **129** (2.84 g, 95%) como un sólido blanco (p.f.: 35-37 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.06 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.48 (ddd, *J* = 8.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H), 7.38 (ddd, *J* = 8.1, 7.0, 1.0 Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 3.98 (s, 3H) ppm.<sup>119</sup>

## 5.13. Preparación del 1-(3-metoxinaftalen-2-il)pireno (**169**)



Sobre una disolución desoxigenada de 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**129**, 192 mg, 0.81 mmol), ácido borónico **168** (200 mg, 0.81 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.91 g, 28.4 mmol) en una mezcla THF/H<sub>2</sub>O (1:1, 40 mL) se añadió Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (93.5 mg, 0.080 mmol). La mezcla resultante se calentó a 80 °C durante 12h. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se

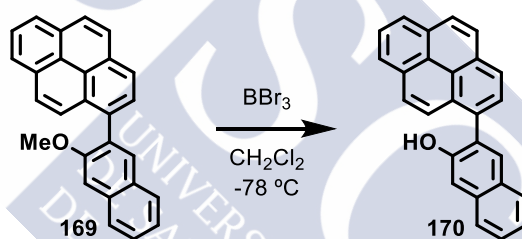
<sup>119</sup> Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5892.



filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  6:1:1) obteniéndose el producto **169** (270 mg, 93%) como un sólido amarillo (p.f.: 197-199 °C).

**$^1\text{H}$  RMN** (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.28 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 8.25 – 8.11 (m, 4H), 8.09 – 7.96 (m, 3H), 7.96 – 7.80 (m, 4H), 7.57 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 7.45 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 3.85 (s, 3H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  RMN** (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 156.27 (C), 134.50 (C), 134.12 (C), 131.80 (C), 131.65 (CH), 131.51 (C), 131.10 (C), 130.92 (C), 129.68 (C), 128.84 (C), 128.23 (CH), 127.88 (CH), 127.59 (CH), 127.45 (CH), 127.27 (CH), 126.67 (CH), 126.63 (CH), 125.98 (2CH), 125.13 (CH), 124.98 (CH), 124.93 (C), 124.81 (C), 124.57 (CH), 124.17 (CH), 105.71 (CH), 55.67 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 358 (100), 343 (53), 327 (3). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$ , calculado: 358.4397, experimental: 358.4395.

#### 5.14. Preparación del 3-(piren-1-il)naftalen-2-ol (**170**)

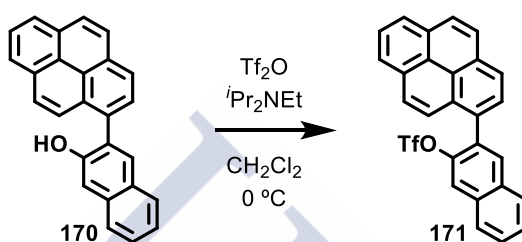


Sobre una disolución de **169** (250 mg, 0.70 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.5 mL) enfriada a  $-78$  °C se añadió  $\text{BBr}_3$  (1.19 mL, 1.7 mmol, 1 M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) durante 30 min. Se mantuvo la temperatura y agitación durante 1h. Se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 5h. Se añadió hielo-agua, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  6:1:1) obteniéndose el producto **170** (158 mg, 77%) como un sólido blanco (p.f.: 179-180 °C).

**$^1\text{H}$  RMN** (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.34 – 8.13 (m, 5H), 8.10 – 7.99 (m, 3H), 7.93 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.86 (dd,  $J$  = 8.1, 3.9 Hz, 2H), 7.59 – 7.48 (m, 2H), 7.43 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 5.01 (s, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  RMN** (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.72 (C), 134.88 (C), 131.71 (C), 131.45 (C), 131.09 (CH), 131.05 (C), 130.87 (C), 129.76 (C), 129.45 (C), 128.97 (C),

128.59 (CH), 128.49 (CH), 128.25 (CH), 127.95 (CH), 127.41 (CH), 126.78 (CH), 126.63 (CH), 126.46 (CH), 125.73 (CH), 125.59 (CH), 125.25 (CH), 125.09 (C), 124.82 (CH), 124.73 (C), 124.13 (CH), 110.25 (CH) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 344 (100). **EM (EI) alta resolución** para  $C_{26}H_{16}O$ , calculado: 344.1201, experimental: 344.1212.

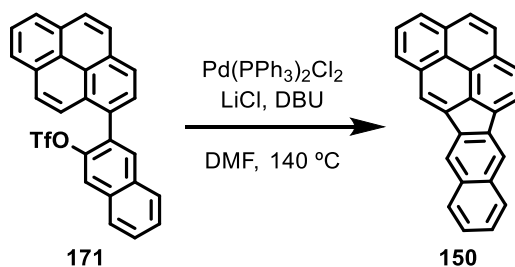
### 5.15. Preparación del trifluorometanosulfonato de 3-(piren-1-il)naftalen-2-ilo (**171**)



Sobre una disolución del alcohol **170** (130 mg, 0.378 mmol) e  $iPr_2NEt$  (66  $\mu$ L, 0.378 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (2 mL) se añadió a  $0\text{ }^{\circ}C$   $Tf_2O$  (82  $\mu$ L, 0.756 mmol). Finalizada la adición, se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 2h. Se añadió una disolución acuosa saturada de  $NaHCO_3$  (5 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $CH_2Cl_2$  (3x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $Na_2SO_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $SiO_2$ ; hexano/ $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$  6:1:1) obteniéndose el producto **171** (143 mg, 80%) como un sólido blanco (p.f.:  $144\text{--}146\text{ }^{\circ}C$ ).

**$^1H$  RMN** (298 K, 300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.33 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.30 – 7.90 (m, 12H), 7.71 – 7.59 (m, 2H) ppm.  **$^{13}C$  RMN** (298 K, 75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 145.98 (C), 133.21 (CH), 133.07 (2C), 132.78 (C), 132.44 (C), 131.65 (C), 131.48 (C), 130.96 (C), 130.47 (C), 129.74 (C), 128.63 (CH), 128.20 (CH), 128.15 (CH), 128.06 (CH), 127.98 (CH), 127.72 (2CH), 127.52 (CH), 126.25 (CH), 125.66 (CH), 125.46 (CH), 124.87 (CH), 124.75 (C), 124.53 (CH), 119.97 (CH), 118.35 (d,  $J = 320.6$  Hz,  $CF_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 476 (68), 343 (100), 315 (30). **EM (APCI ( $M+1$ )) alta resolución** para  $C_{27}H_{16}O_3F_3$ , calculado: 477.0767, experimental: 477.0767.

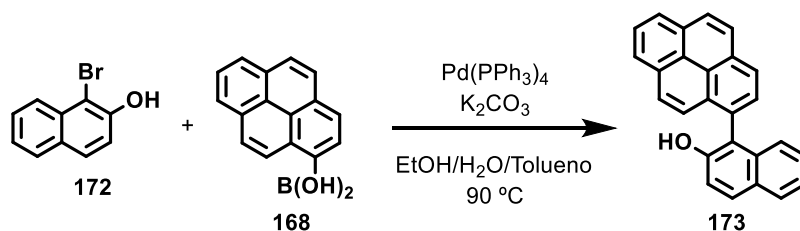
### 5.16. Preparación del benzo[5,6]indeno[1,2,3-*cd*]pireno (**150**)



En un tubo sellado provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el triflato **171** (100 mg, 0.21 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (44.2 mg, 0.063 mmol) y LiCl (80.14 mg, 1.89 mmol) en DMF desoxigenado (15 mL). A continuación, se añadió DBU (113 μL, 0.76 mmol) y la mezcla se calentó a 140 °C durante 16h. El disolvente se evaporó por presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) obteniéndose el compuesto **150** (45.2 mg, 66%) como un sólido naranja (p.f.: 191-193 °C).

**<sup>1</sup>H RMN** (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.62 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.41 (t, *J* = 3.8 Hz, 2H), 8.26 (dd, *J* = 10.7, 7.8 Hz, 2H), 8.17 – 8.05 (m, 3H), 8.02 (dd, *J* = 8.2, 3.5 Hz, 2H), 7.57 – 7.49 (m, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (353 K, 75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 139.96 (C), 137.83 (C), 135.85 (C), 134.20 (C), 133.60 (C), 133.35 (2C), 132.69 (C), 131.04 (C), 130.88 (C), 129.13 (CH), 128.92 (CH), 128.09 (CH), 127.77 (CH), 126.94 (CH), 126.90 (CH), 126.65 (CH), 126.43 (CH), 126.22 (CH), 125.57 (CH), 123.98 (C), 122.30 (C), 121.74 (CH), 120.29 (CH), 120.17 (CH), 119.60 (CH) ppm. **EM (EI)**, *m/z* (%): 326 (100), 163 (44). **EM (EI) alta resolución** para C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>, calculado: 326.1096, experimental: 326.1102. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>: 295, 300, 325, 330, 385, 415, 445 nm.

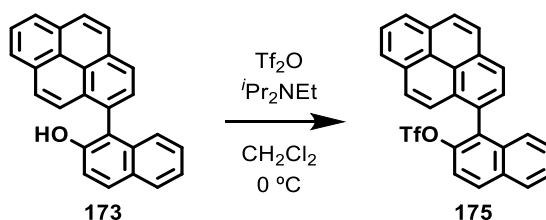
### 5.17. Preparación del 1-(piren-1-il)naftalen-2-ol (**173**)



Sobre una disolución desoxigenada de 1-bromonaphthalen-2-ol (**172**, 665 mg, 2.70 mmol), ácido borónico **168** (300 mg, 1.35 mmol) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (391 mg, 2.84 mmol) en una mezcla EtOH/H<sub>2</sub>O/tolueno (1:1.1:16, 50 mL) se añadió  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (77.9 mg, 0.07 mmol). La mezcla resultante se calentó a 90 °C durante 12h. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /AcOEt 6:1:1) obteniéndose el producto **173** (394 mg, 85%) como un sólido blanco (p.f.: 154-157 °C).

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.37 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 8.27 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 8.24 – 8.15 (m, 3H), 8.06 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 8.01 – 7.88 (m, 3H), 7.66 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H), 7.47 – 7.32 (m, 2H), 7.22 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H), 7.12 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 4.97 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.34 (C), 134.28 (C), 131.91 (C), 131.44 (C), 131.21 (C), 130.91 (C), 130.20 (CH), 129.58 (CH), 129.19 (C), 128.65 (CH), 128.51 (2C), 128.39 (CH), 128.23 (CH), 127.45 (CH), 126.80 (CH), 126.50 (CH), 125.73 (CH), 125.70 (CH), 125.64 (CH), 125.49 (C), 125.21 (CH), 124.96 (CH), 123.59 (CH), 119.42 (C), 117.66 (CH) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 344 (100), 327 (23), 315 (10). **EM (EI) alta resolución** para  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}$ , calculado: 344.1201, experimental: 344.1191.

### 5.18. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-(piren-1-il)naftalen-2-ilo (**175**)



Sobre una disolución del alcohol **173** (250 mg, 0.73 mmol) e  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$  (127  $\mu\text{L}$ , 0.73 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.7 mL) se añadió a 0  $^\circ\text{C}$   $\text{Tf}_2\text{O}$  (158  $\mu\text{L}$ , 1.45 mmol). Finalizada la adición, se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 2h. Se añadió una disolución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (5 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  6:1:1) obteniéndose el producto **175** (260 mg, 75%) como un sólido blanco (p.f.: 164-166  $^\circ\text{C}$ ).

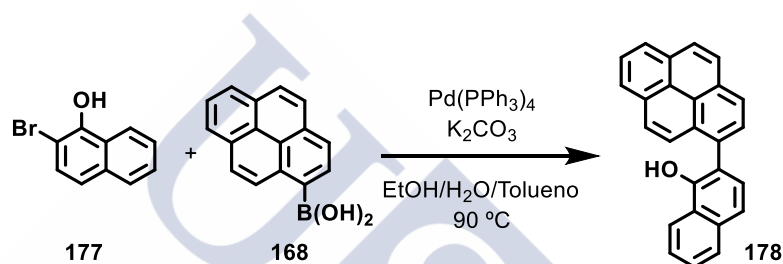
$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.37 – 7.98 (m, 9H), 7.78 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 7.67 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.64 – 7.55 (m, 1H), 7.49 – 7.32 (m, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.24 (C), 134.08 (C), 132.57 (C), 131.77 (C), 131.36 (C), 131.34 (2C), 130.90 (C), 130.58 (CH), 130.24 (C), 128.85 (CH), 128.21 (CH), 128.15 (CH), 128.09 (CH), 127.70 (C), 127.67 (CH), 127.47 (CH), 127.19 (CH), 127.07 (CH), 126.21 (CH), 125.62 (CH), 125.50 (CH), 124.95 (CH), 124.82 (C), 124.61 (CH), 119.59 (CH), 118.65 (d,  $J = 320$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm. EM (EI),  $m/z$  (%): 476 (77), 343 (100), 315 (45). EM (EI) alta resolución para  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{F}_3$ , calculado: 476.0694, experimental: 476.0686.



separaron las fases y la acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:2) obteniéndose el producto **177** (559 mg, 72%) como un sólido blanco (p.f.: 54-56 °C).

$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.24 (dd,  $J$  = 5.8, 3.1 Hz, 1H), 7.78 (dd,  $J$  = 6.0, 3.5 Hz, 1H), 7.57 – 7.43 (m, 3H), 7.32 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H) ppm.<sup>195</sup>

### 5.21. Preparación del 2-(piren-1-il)naftalen-1-ol (**178**)



Sobre una disolución desoxigenada de 2-bromonaftalen-1-ol (**177**, 620 mg, 2.52 mmol), ácido borónico **168** (280 mg, 1.26 mmol) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (365 mg, 2.65 mmol) en una mezcla EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ /tolueno (1:1:16, 46 mL) se añadió  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (72.7 mg, 0.06 mmol). La mezcla resultante se calentó a 90 °C durante 12h. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Et<sub>2</sub>O 6:1:1) obteniéndose el producto **178** (288 mg, 67%) como un sólido blanco (p.f.:179-180 °C).

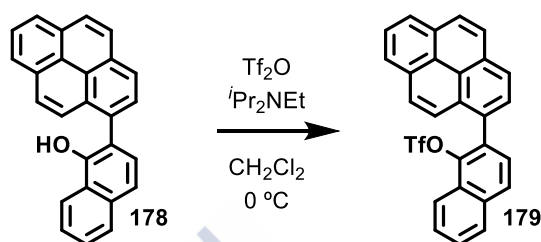
$^1\text{H RMN}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.41 – 8.30 (m, 2H), 8.29 – 8.13 (m, 4H), 8.11 – 8.02 (m, 3H), 7.93 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.66 – 7.55 (m, 3H), 7.51 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 5.43 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C RMN}$  (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 148.75 (C), 134.62 (C), 131.52 (C), 131.42 (C), 131.32 (C), 131.06 (C), 129.62 (C), 129.01 (CH), 128.61 (2CH), 128.15 (CH), 127.73 (CH), 127.37 (CH), 126.77 (CH), 126.41 (CH), 125.77 (CH), 125.65 (CH), 125.52 (CH), 125.41 (CH), 125.28 (C), 124.84 (CH), 124.78 (C), 124.40 (C), 122.68 (CH), 120.20 (CH), 120.09

<sup>195</sup> Huang, W.-G.; Jiang, Y.-Y.; Li, Q.; Li, J.; Li, Y.; Lu, W.; Cai, J.-C. *Tetrahedron*. **2005**, 61, 1863.



(C) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 344 (100), 327 (6), 315 (18). **EM (EI) alta resolución** para  $C_{26}H_{16}O$ , calculado: 344.1201, experimental: 344.1193.

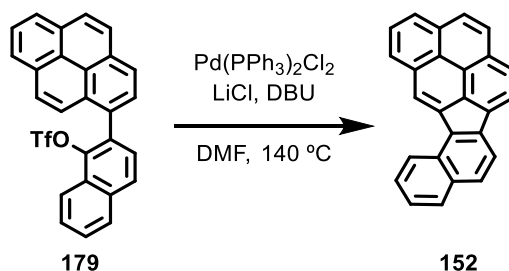
## 5.22. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(piren-1-il)naftalen-1-ilo (**179**)



Sobre una disolución del alcohol **178** (230 mg, 0.67 mmol) e  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$  (117  $\mu\text{L}$ , 0.67 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2.5 mL) se añadió a  $\text{Tf}_2\text{O}$  (144  $\mu\text{L}$ , 1.34 mmol) 0 °C. Finalizada la adición, se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 2h. Se añadió una disolución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (5 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  6:1:1) obteniéndose el producto **179** (303 mg, 95%) como un sólido amarillo pálido.

**$^1\text{H}$  RMN** (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.48 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.37 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.33 – 7.99 (m, 10H), 7.83 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.72 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  RMN** (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.87 (C), 134.53 (2C), 132.08 (C), 131.69 (C), 131.44 (C), 130.94 (2C), 130.06 (CH), 129.43 (C), 128.61 (CH), 128.39 (2CH), 128.26 (CH), 128.20 (2CH), 127.52 (CH), 127.48 (CH), 126.26 (CH), 125.70 (CH), 125.52 (CH), 124.98 (C), 124.91 (CH), 124.72 (C), 124.66 (CH), 121.84 (CH), 118.04 (q,  $J = 320.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 476 (34), 343 (100), 315 (16). **EM (EI) alta resolución** para  $C_{27}H_{15}O_3F_3$ , calculado: 476.0694, experimental: 476.0703.



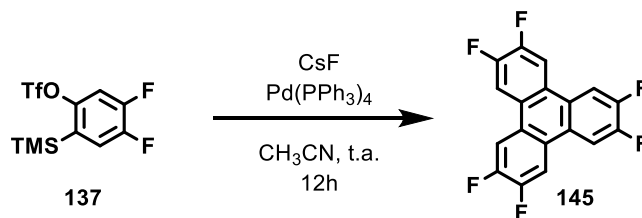


**<sup>1</sup>H RMN** (353 K, 300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 8.95 (s, 1H), 8.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.43 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.11 – 7.97 (m, 4H), 7.90 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (353 K, 75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ: 140.85 (C), 136.65 (C), 133.96 (C), 133.70 (C), 133.53 (C), 132.40 (C), 131.62 (C), 131.33 (C), 130.61 (C), 130.47 (C), 129.74 (CH), 129.70 (CH), 129.52 (CH), 127.85 (CH), 127.61 (CH), 127.24 (CH), 127.11 (CH), 126.96 (CH), 126.10 (CH), 125.45 (CH), 125.12 (CH), 124.49 (CH), 122.87 (C), 121.83 (C), 120.37 (CH), 120.14 (CH) ppm. **EM (EI)**, *m/z* (%): 326 (100), 163 (25). **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>, calculado: 327.1169, experimental: 326.1168. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>: 260, 295, 305, 325, 340, 360, 385, 412 nm.



## 6. Síntesis de los compuestos del Capítulo IV

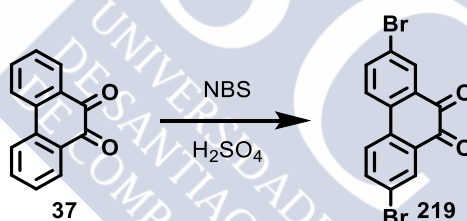
### 6.1. Preparación del 2,3,6,7,10,11-hexafluorotrifenileno (**145**)



En un Schlenk provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se disolvió el triflato **137** (150 mg, 0.450 mmol) en CH<sub>3</sub>CN anhidro (2 mL). A continuación, se añadió Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (52 mg, 0.045 mmol) y CsF (205 mg, 1.35 mmol) y la mezcla se agitó durante 12h a t.a. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano) obteniéndose el compuesto **145** (75.6 mg, 50%) como un sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.40 (t, *J* = 10.3 Hz, 6H) ppm.<sup>196</sup>

### 6.2. Preparación de la 2,7-dibromofenantreno-9,10-diona (**219**)



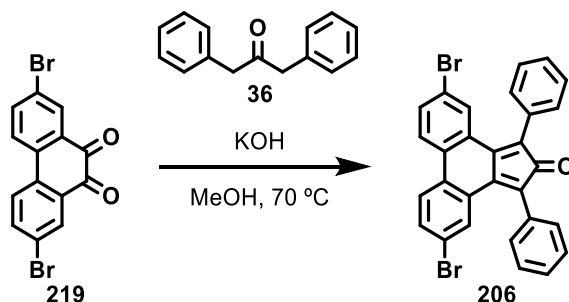
Sobre una suspensión de 9,10-fenantroquinona (**37**, 1.25 g, 6.0 mmol) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mL) se añadió NBS (2.24 g, 12.6 mmol) en porciones durante 15 min. La mezcla resultante se agitó a t.a. durante 3h. Se añadió hielo-agua y se dejó agitar la mezcla 1h. El precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con H<sub>2</sub>O, obteniéndose la quinona **219** (1.60 g, 73%) como un sólido naranja.

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.96 (dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, 2H) ppm.<sup>197</sup>

<sup>196</sup> García-López, J.-A.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2338.

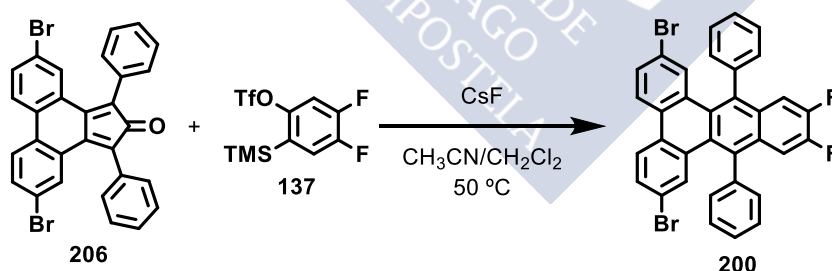
<sup>197</sup> Gautrot, J. E.; Hodge, P.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Cupertino, D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4148.

### 6.3. Preparación de la 5,10-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**206**)



Sobre una suspensión de la diona **219** (1.0 g, 2.73 mmol) y difenilpropanona (**36**, 625 mg, 2.91 mmol) en MeOH (40 mL) calentada a reflujo se adicionó gota a gota mediante un embudo de adición de presión compensada, una disolución de KOH (200 mg, 3.57 mmol) en MeOH (5 mL). Finalizada la adición se mantuvo la agitación y temperatura 30 min. Se enfrió la mezcla en un baño de hielo y el precipitado formado se filtró a vacío lavando con MeOH (3x10 mL), obteniéndose la dienona **206** (890 mg, 65%) como un sólido marrón que se utilizó sin purificación adicional.<sup>173</sup>

### 6.4. Preparación del 2,7-dibromo-11,12-difluoro-9,14-difenilbenzo[*f*]tetrafeno (**200**)

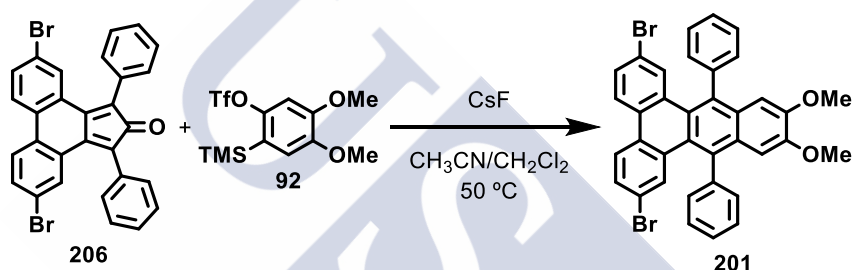


En un Schlenk se disolvió la dienona **206** (150 mg, 0.29 mmol) y el triflato **137** (136 mg, 0.41 mmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1, 24 mL), se añadió CsF (198 mg, 1.31 mmol) y la mezcla se calentó a 50 °C durante 16h. Se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) seguida de dos lavados con C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (2x1 mL), obteniéndose el producto **200** (72 mg, 40%) como un sólido amarillo pálido.

<sup>173</sup> Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Morton, M. D.; Berglund, E.; Kong, L.; Wilson, P. M.; Dowben, P. A.; Enders, A.; Sinitskii, A. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3189.

**$^1\text{H}$  RMN** (353 K, 500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$ : 8.02 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.64 – 7.52 (m, 10H), 7.49 – 7.39 (m, 6H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  RMN** (353 K, 126 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$ : 150.43 (dd,  $J$  = 253.4, 17.7 Hz, 2CF), 140.74 (2C), 136.18 (2C), 133.51 (2CH), 132.65 (2C), 132.06 (4CH), 130.49 (2CH), 130.44 (2C), 130.22 (4CH), 129.87 (2CH), 128.81 (2C), 128.38 (4CH), 124.80 (2C), 120.76 (2C), 113.19 (dd,  $J$  = 13.7, 6.6 Hz, 2CH). ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 623 (100), 543 (24). **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para  $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{F}_2$ , calculado: 621.9738, experimental: 621.9730.

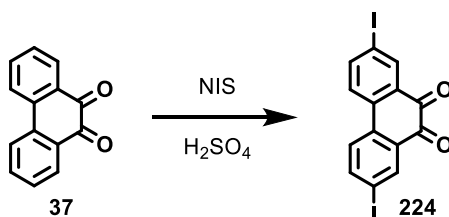
### 6.5. Preparación del 2,7-dibromo-11,12-dimetoxi-9,14-difenilbenzo[*f*]tetraeno (201)



En un Schlenk se disolvió la dienona **206** (150 mg, 0.29 mmol) y el triflato **92** (145 mg, 0.41 mmol) en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1, 24 mL), se añadió CsF (198 mg, 1.31 mmol) y la mezcla se calentó a 50 °C durante 16h. Se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1) obteniéndose el producto **201** (122 mg, 65%) como un sólido blanco (p.f.: 291-294 °C).

**$^1\text{H}$  RMN** (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.06 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.61 – 7.51 (m, 12H), 7.41 (dd,  $J$  = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 7.23 (d,  $J$  = 3.1 Hz, 2H), 3.83 (s, 6H) ppm.  **$^{13}\text{C}$  RMN** (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 149.92 (2C), 141.45 (2C), 134.77 (2C), 133.04 (2CH), 132.07 (4CH), 129.60 (4C), 129.52 (4CH), 129.39 (2CH), 128.50 (2C), 128.21 (2CH), 126.31 (2C), 124.59 (2CH), 120.31 (2C), 105.34 (2CH), 55.78 (2OCH<sub>3</sub>) ppm. **EM (EI)**,  $m/z$  (%): 648 (100), 568 (9). **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{O}_2$ , calculado: 647.0216, experimental: 647.0192.

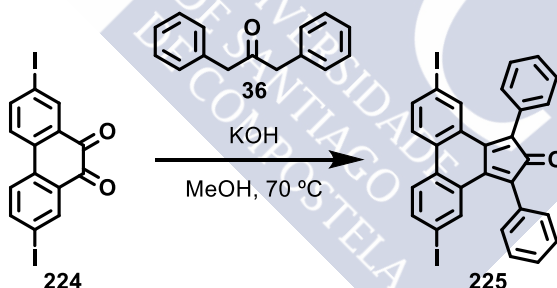
## 6.6. Preparación de la 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona (**224**)



Sobre una suspensión de 9,10-fenantroquinona (**37**, 200 mg, 0.962 mmol) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mL) se añadió NIS (456 mg, 2.02 mmol) en porciones durante 10 min. La mezcla resultante se agitó a t.a. durante 3h. Se añadió hielo-agua y se dejó agitar la mezcla 1h. El precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con H<sub>2</sub>O, obteniéndose la quinona **224** (399 mg, 90%) como un sólido naranja.

<sup>1</sup>H NMR (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.50 (s, 2H), 8.04 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.70 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H) ppm.<sup>198</sup>

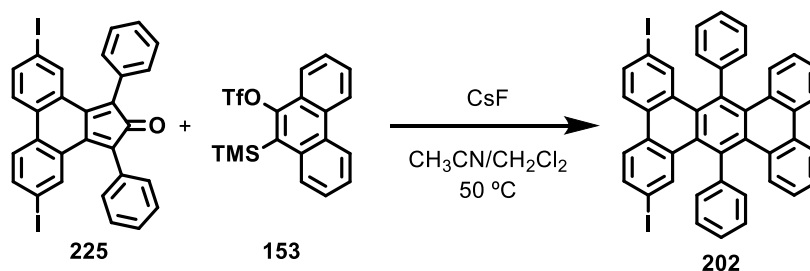
## 6.7. Preparación de la 5,10-diiodo-1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**225**)



Sobre una suspensión de la diona **224** (200 mg, 4.30 mmol) y difenilpropanona (**36**, 108 mg, 0.513 mmol) en MeOH (4 mL) calentada a reflujo se adicionó gota a gota mediante un embudo de adición de presión compensada una disolución de KOH (48 mg, 0.86 mmol) en MeOH (2 mL). Finalizada la adición se mantuvo la agitación y temperatura 30 min. Se enfrió la mezcla en un baño de hielo y el precipitado formado se filtró a vacío lavando con MeOH (3x5 mL), obteniéndose la dienona **225** (236 mg, 75%) como un sólido marrón que se utilizó sin purificación adicional.

<sup>198</sup> Zha, B.; Dong, M.; Miao, X.; Miao, K.; Hu, Y.; Wu, Y.; Xu, L.; Deng, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3164.

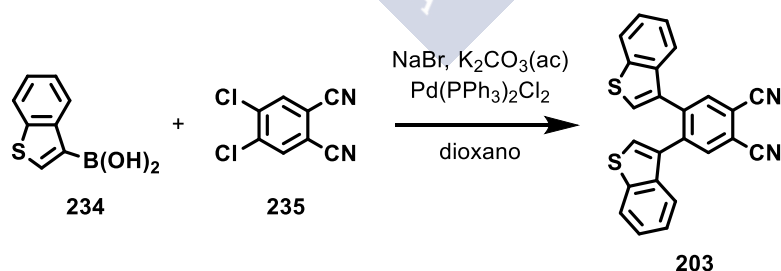
### 6.8. Preparación del 2,7-diiodo-9,18-difeniltribenzo[*f,k,m*]tetrafeno (**202**)



En un Schlenk se disolvió la dienona **225** (150 mg, 0.237 mmol) y el triflato **153** (123 mg, 0.308 mmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1, 24 mL), se añadió CsF (140 mg, 0.924 mmol) y la mezcla se calentó a 50 °C durante 16h. Se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) obteniéndose el producto **202** (70 mg, 37%) como un sólido amarillo.

**<sup>1</sup>H RMN** (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.99 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.56 – 7.36 (m, 14H), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.01 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 142.55 (2C), 139.20 (2CH), 135.11 (2CH), 134.35 (2C), 133.04 (4CH), 132.40 (2C), 132.08 (2C), 130.99 (2C), 130.37 (2C), 130.31 (2C), 130.06 (2CH), 129.84 (4CH), 128.89 (2C), 128.29 (2CH), 126.86 (2CH), 125.38 (2CH), 124.58 (2CH), 123.41 (2CH), 91.45 (2C) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>42</sub>H<sub>25</sub>I<sub>2</sub>, calculado: 783.4714, experimental: 783.4712.

### 6.9. Preparación del 4,5-bis(benzo[*b*]tiofen-3-il)ftalonitrilo (**203**)

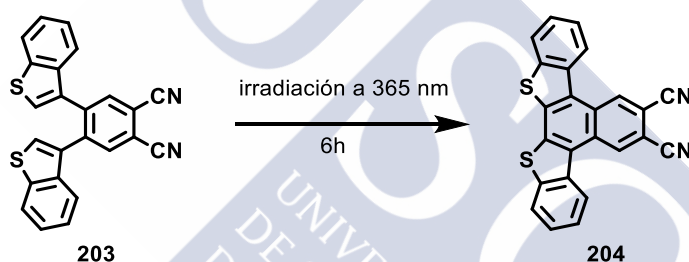


En un matraz de fondo redondo provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se disolvió el borónico **234** (280 mg, 1.02 mmol), el ftalonitrilo **235** (50 mg, 0.25 mmol) y NaBr (26 mg, 0.25 mmol) en dioxano (13 mL) previamente desoxigenado. A continuación, se añadió una disolución de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (141 mg, 1.02 mmol) en H<sub>2</sub>O (4 mL) y la mezcla se calentó a reflujo. Tras 5 min a reflujo, se añadió el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.5 mg, 0.005 mmol) y

se calentó a reflujo durante 16h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{AcOEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  8.5:0.5:1) obteniéndose el producto **203** (72 mg, 74%) como un sólido blanco (p.f.: 201-204 °C).

$^1\text{H}$  RMN (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.06 (s,  $J$  = 1.3 Hz, 2H), 7.77 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.46 (dd,  $J$  = 7.2, 0.9 Hz, 2H), 7.36 – 7.19 (m,  $J$  = 14.9, 7.2, 1.2 Hz, 4H), 7.15 (s,  $J$  = 2.9 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  RMN (298 K, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.01 (2C), 139.81 (2C), 136.91 (2C), 135.92 (2CH), 132.72 (2C), 127.36 (2CH), 124.95 (2CH), 124.90 (2CH), 122.92 (2CH), 121.68 (2CH), 115.33 (2C), 114.70 (2C) ppm. EM (APCI (M+1)) alta resolución para  $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$ , calculado: 393.5089, experimental: 393.5088. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 305, 325 nm.

#### 6.10. Preparación del compuesto 204

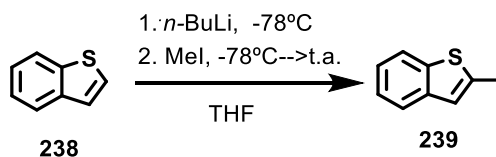


En un Schlenk provisto de agitación se disolvió **203** (10 mg, 0.026 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) y se irradió durante 6h con una lámpara UV de 365 nm. El crudo de reacción se centrifugó, obteniéndose un precipitado de color amarillo (**204**, 10 mg, 100%).

$^1\text{H}$  RMN (353 K, 300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$ : 9.54 (s, 2H), 8.73 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 8.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.67 (m, 4H) ppm. Por motivos de solubilidad, no se pudo obtener el  $^{13}\text{C}$  RMN. EM (APCI (M+1)) alta resolución para  $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$ , calculado: 391.0358, experimental: 391.0361. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 290, 325 nm.



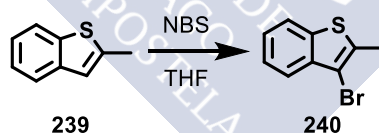
### 6.11. Preparación del 2-metilbenzo[*b*]tiofeno (**239**)



En un Schlenk provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el benzotiofeno **238** (150 mg, 1.12 mmol) en THF anhidro (1.5 mL) y se enfrió a -78 °C. A continuación, se añadió gota a gota *n*-BuLi (500 µL, 1.23 mmol, 2.5M) y la mezcla se agitó a -78 °C durante 1h. Después, se añadió MeI (78.4 µL, 1.23 mmol) y se permitió que la reacción alcanzase t.a. y se dejó bajo agitación durante 16h. Se añadió H<sub>2</sub>O (5 mL) y AcOEt (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con AcOEt (3x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano) obteniéndose el producto **239** (120 mg, 73%) como un sólido blanco (p.f.: 56-57 °C).

<sup>1</sup>H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.78 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 7.40 – 7.20 (m, 2H), 7.01 (s, 1H), 2.63 (s, 3H) ppm.<sup>199</sup>

### 6.12. Preparación del 3-bromo-2-metilbenzo[*b*]tiofeno (**240**)



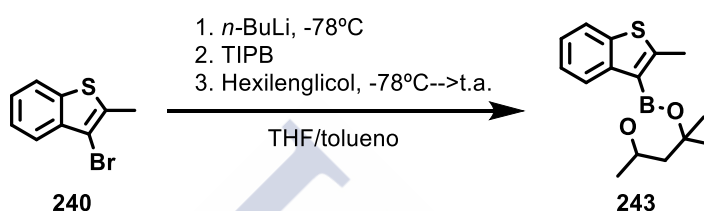
En un Schlenk provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el metilbenzotiofeno **239** (100 mg, 0.68 mmol) en THF anhidro (1 mL) y la mezcla se enfrió a 0 °C. A continuación, se añadió NBS (126 mg, 0.71 mmol), se dejó que la mezcla alcanzase t.a. y se agitó a esta temperatura durante 16h. Se añadió una disolución de N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 mL, 10%) y la mezcla se extrajo con AcOEt (2x5 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (2x5 mL), se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó

<sup>199</sup> Ai. Q.; Pang, S.; Ahn, K.-H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 656.

mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano) obteniéndose el producto **240** (120 mg, 78%) como un sólido blanco (p.f.: 51-53 °C).

$^1\text{H NMR}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.86 – 7.60 (m, 2H), 7.47 – 7.26 (m, 2H), 2.56 (s, 3H) ppm.<sup>199</sup>

### 6.13. Preparación del 4,4,6-trimetil-2-(2-metilbenzo[*b*]tiofen-3-il)-1,3,2-dioxaborinano (**243**)

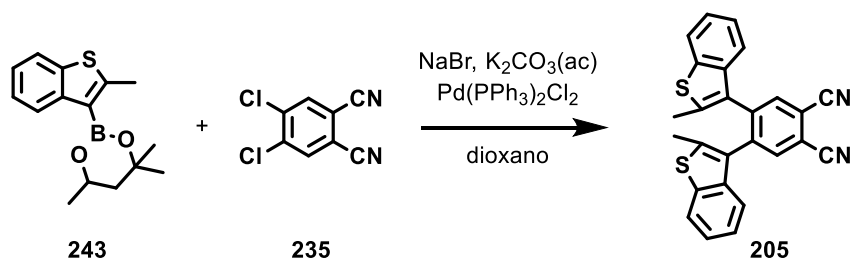


En un Schlenk provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se disolvió el bromometilbenzotiofeno **240** (350 mg, 1.55 mmol) en una mezcla THF/tolueno (2.5:1, 5 mL) y se enfrió a -78 °C. A continuación, se añadió gota a gota *n*-BuLi (1.03 mL, 2.48 mmol, 2.4 M) y TIPB (572  $\mu\text{L}$ , 2.48 mmol), se dejó bajo agitación durante 1h, se añadió el hexilenglicol (593  $\mu\text{L}$ , 4.65 mmol) y se dejó agitando durante 16h a t.a. Transcurridas las 16h, se diluye con  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL), se lava con una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2x10 mL) y se separan las fases. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; 2%  $\text{Et}_2\text{O}$  en hexano) obteniéndose el producto **243** (290 mg, 70%) como un sólido blanco (p.f.: 52-54).

$^1\text{H NMR}$  (298 K, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.32 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.37 – 7.18 (m, 1H), 4.60 – 4.27 (m, 1H), 2.79 (s, 3H), 1.92 (dd,  $J$  = 13.9, 3.0 Hz, 1H), 1.70 (d,  $J$  = 11.6 Hz, 1H), 1.51 – 1.31 (m, 9H) ppm.<sup>199</sup>

<sup>199</sup> Ai. Q.; Pang, S.; Ahn, K.-H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 656.

### 6.14. Preparación del 4,5-bis(2-metilbenzo[*b*]tiofen-3-il)ftalonitrilo (**205**)



En un matraz de fondo redondo provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se disolvió el boronato **243** (160 mg, 0.550 mmol), el ftalonitrilo **235** (27 mg, 0.138 mmol) y NaBr (14 mg, 0.138 mmol) en dioxano (18 mL) previamente desoxigenado. A continuación, se añadió una disolución de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (75.9 mg, 0.550 mmol) en H<sub>2</sub>O (4 mL) y la mezcla se calentó a reflujo. Tras 5 min a reflujo, se añadió el Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21.2 mg, 0.020 mmol) y se calentó a reflujo durante 16h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8.5:0.5:1) obteniéndose el producto **205** (35 mg, 61%) como un sólido blanco (p.f.:189-183 °C).

**<sup>1</sup>H RMN** (298 K, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.02 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.74 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.47 – 7.31 (m, 6H), 7.22 – 7.10 (m, *J* = 14.1, 7.4 Hz, 4H), 7.05 – 6.95 (m, 2H), 2.28 (s, 6H), 1.79 (s, 6H) ppm. **<sup>13</sup>C RMN** (298 K, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 141.67 (4C), 140.07 (2C), 139.59 (2C), 139.10 (2C), 138.41 (4C), 137.92 (2C), 137.40 (2CH), 137.31 (2CH), 129.53 (2C), 128.51 (2C), 124.95 (2CH), 124.53 (2CH), 124.37 (4CH), 122.41 (2CH), 122.03 (2CH), 121.42 (2CH), 121.19 (2CH), 115.38 (4C), 114.79 (2C), 114.69 (2C), 15.29 (2CH<sub>3</sub>), 14.92 (2CH<sub>3</sub>) ppm. **EM (APCI (M+1)) alta resolución** para C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, calculado: 421.5628, experimental: 421.5631. **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub>: 325 nm.



